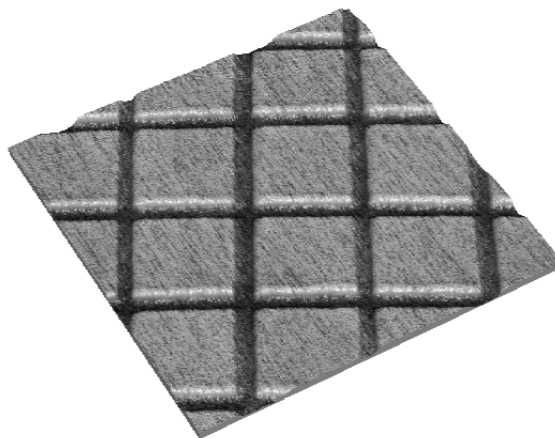


Laserstrukturierung
von Alkylsiloxanmonoschichten auf Siliziumsubstraten
im Submikrometerbereich



Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

Fachbereich Chemie
Universität Duisburg-Essen

von

Thorsten Markus Balgar

aus Bottrop

Essen

Juni 2005

Gutachter:	Prof. Dr. Eckart Hasselbrink	Universität Duisburg-Essen
	Prof. Dr. Christof Wöll	Ruhr-Universität Bochum
	Prof. Dr. Mathias Ulbricht	Universität Duisburg-Essen

Die mündliche Prüfung fand am 10. August 2005 statt.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2002 bis Juni 2005 in der Physikalischen Chemie an der Universität Duisburg-Essen, Campus Essen,

unter der Leitung von Dr. Nils Hartmann

in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Eckart Hasselbrink erstellt.

Mein Dank gilt allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die fachliche Unterstützung und eine äußerst angenehme Arbeitsatmosphäre.

Insbesondere bedanke ich mich bei:

- unserem "Messphysiker" Dr.-Ing. Steffen Franzka für das Anfertigen von AFM-Aufnahmen mit dem DI Nanoscope III in bestechender Auflösung sowie für wertvolle Diskussionen zum Thema Rasterkraftmikroskopie,
- Rafael Bautista, Daniel Dahlhaus und Kristian Lass für die produktive Zusammenarbeit,
- Wilhelm Brandhoff für flotte Arbeit an der Drehbank,
- Dr. Axel Hoffmann für die Wiederbelebung des Innova 90C und aufschlussreiche Diskussionen zum Thema Laserkühlung.

Darüber hinaus gilt mein besonderer Dank der Studienstiftung des deutschen Volkes für die Unterstützung durch ein Promotionsstipendium, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung im Rahmen des Graduiertenkollegs 689.

Nicht zuletzt sei Dr. Nils Hartmann ("Ich hab' da nochmal 'ne Idee...") und Prof. Dr. Eckart Hasselbrink für die stets gewährte Unterstützung gedankt. Ebenso gilt mein Dank Prof. Dr. Christof Wöll sowie Prof. Dr. Mathias Ulbricht für die Übernahme der Gutachten.

Selbstredend gilt mein abschließender Dank meiner Ehegattin Stephanie und meiner Tochter Ehmi für die Unterstützung in einer zuweilen schwierigen Zeit.

Inhalt

Einleitung	Seite 1
Kapitel 1: Grundlagen	Seite 5
1.1 Organische Monoschichten	...5
1.2 Octadecylsiloxan-(ODS-)monoschichten auf hydroxyliertem Siliziumoxid	...6
1.2.1 Reaktionsmechanismus	...6
1.2.2 Morphologie der ODS-Monoschicht	...9
1.3 Das Siliziumsubstrat	...11
1.3.1 Thermisch erzeugtes Siliziumoxid	...13
1.3.2 Hydrophile Eigenschaften der amorphen Siliziumoxid-Oberfläche	...14
1.3.3 Die Wasserstoff terminierte Si(100)-Oberfläche	...17
1.3.4 Anisotropes Ätzen der Wasserstoff terminierten Si(100)-Oberfläche	...20
1.4 Strukturierung durch Laser	...22
1.5 Charakterisierung von Oberflächen mittels Rasterkraftmikroskopie	...29
1.5.1 Allgemeines Funktionsprinzip	...30
1.5.2 Contact und Non-contact Mode	...31
1.5.3 Abbildung von Materialkontrasten	...33
Kapitel 2: Experimenteller Aufbau	Seite 37
2.1 Aufbau der Laserstrukturierung	...37
2.2 Strahlcharakteristika und Fokussierungsqualität	...39
2.2.1 Eigenschaften des unfokussierten Strahls	...41
2.2.2 Eigenschaften des fokussierten Strahls	...41
2.3 Präparation der Siliziumsubstrate	...45
2.3.1 Substratreinigung	...45
2.3.2 Präparation der Wasserstoff terminierten Siliziumoberfläche	...45
2.3.3 Erzeugung thermischer Oxidschichten	...46
2.3.4 Anisotropes Ätzen mittels KOH	...46
2.3.5 Präparation von ODS-Monoschichten auf oxidischen Siliziumsubstraten	..46
2.4 AFM-Charakterisierung	...48

Inhalt

Kapitel 3: Ergebnisse und Diskussion	Seite 50
3.1 Präparation von ODS-Monoschichten auf unstrukturierten Siliziumsubstraten	...50
3.1.1 Die native Siliziumoxidschicht	...50
3.1.2 Thermisch erzeugtes Siliziumoxid	...52
3.1.3 Quarz	...52
3.1.4 Die Wasserstoff terminierte Siliziumoberfläche	...53
3.2 Präparation strukturierter ODS-Monoschichten	...54
3.2.1 Strukturierung der Wasserstoff terminierten Siliziumoberfläche	...54
3.2.2 Strukturierung der nativen Siliziumoxidoberfläche	...61
3.2.3 Direkte Strukturierung der ODS-Monoschicht	...69
3.3 Laterales Auflösungsvermögen	...74
3.3.1 Strukturierung der Wasserstoff terminierten Siliziumoberfläche	...76
3.3.2 Strukturierung der nativen Siliziumoxidoberfläche	...80
3.3.3 Direkte Strukturierung der ODS-Monoschicht	...84
3.4 Photothermisches Modell zur Beschreibung der Reaktionsmechanismen	...87
3.4.1 Direkte Strukturierung der ODS-Monoschicht	...95
3.4.2 Strukturierung der Wasserstoff terminierten Siliziumoberfläche	...105
3.4.3 Strukturierung der nativen Siliziumoxidoberfläche	...107
Kapitel 4: Zusammenfassung	Seite 110
Kapitel 5: Anhang	Seite 114
Kapitel 6: Literaturverzeichnis	Seite 121

Einleitung

Die systematische Untersuchung der Manipulation von Oberflächeneigenschaften durch monomolekulare organische Schichten geht zurück auf die Arbeiten von Langmuir in den 20er Jahren des letzten Jahrhunderts [LAN17, LAN20]. Langmuir studierte die Bildung monomolekularer Schichten von langkettigen Carbonsäuren an der Grenzfläche Wasser/Luft. Seine Technik nahm Blodgett im Jahre 1935 auf und übertrug die Filme erstmals auf ein festes Trägersubstrat [BLO35, BLO37]. Die Eigenschaften der beschichteten Trägeroberfläche werden nun von der organischen Monoschicht dominiert. Seither stellt die Langmuir-Blodgett-Technik eine etablierte Methode zur Erzeugung organischer Monoschichten dar. Leider kommt es bei der Übertragung der Schicht häufig zur Rissbildung, was die Präparation von zusammenhängenden Schichten erschwert. Zudem handelt es sich bei dem Übertrag der Monoschicht auf die feste Substratoberfläche um ein bloßes Abscheiden der organischen Moleküle. Die fehlende feste, chemische Anbindung zur Substratoberfläche verleiht Langmuir-Blodgett-Schichten nur eine vergleichsweise geringe Stabilität [ULM91].

So hat in den vergangenen Jahren die Erzeugung von organischen Monoschichten nach dem Prinzip des *Self-assembly* stark an Bedeutung gewonnen [SCH00, ULM96]. Der Begriff *Self-assembly* beschreibt hierbei die spontane Selbstorganisation organischer Moleküle auf einem geeigneten Trägersubstrat in eine geordnete Struktur. Im einfachsten Falle wird eine geordnete, monomolekulare Schicht ausgebildet, welche als *Self-assembled Monolayer (SAM)* bezeichnet wird. Die Bildung solcher SAMs auf einem festen Trägersubstrat wurde bereits von Zisman et al. im Jahre 1946 beschrieben [BIG46]. Im Vergleich zu Langmuir-Blodgett-Schichten besitzen SAMs eine erhöhte Stabilität und es lassen sich auch in makroskopischen Maßstäben zusammenhängende Schichten erzeugen. Die Präparation der SAMs kann dabei sowohl aus einer Lösung als auch durch Adsorption der Moleküle aus der Gasphase stattfinden [SCH00]. Letzteres erlaubt eine kontaminationsfreiere Probenpräparation, ist jedoch mit größerem technischen Aufwand verbunden. Die Bildung von SAMs erfolgt in einer Vielzahl von Systemen. Zu den bekanntesten zählen sicherlich Alkanthiole auf Gold, Carbonsäuren auf Silber oder Aluminiumoxid sowie die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Alkylsiloxane auf einer hydroxylierten Siliziumoberfläche [ULM91]. Letztere zeichnen sich durch eine bemerkenswerte thermische, chemische und mechanische Stabilität aus [WAS89, CAL96].

Die Präparation von Alkylsiloxanmonoschichten auf hydroxylierten Oberflächen geht zurück auf die Arbeiten von Sagiv et al. aus dem Jahre 1980 [SAG80]. Er studierte erstmals systematisch die Bildung von Octadecylsiloxan-(*ODS*-)monoschichten durch

Adsorption von Octadecyltrichlorsilan (OTS) auf einer Glasoberfläche. Seitdem hat sich OTS als Modellmolekül für die Bildung von Alkylsiloxanmonoschichten auch auf anderen hydroxylierten Substratoberflächen wie Glimmer und im besonderen die hier verwendete hydroxylierte Siliziumoxidoberfläche etabliert [SCH92, ZAS94, SCH00]. Daneben wurden bereits auf einer Vielzahl weiterer oxidischer Substrate wie beispielsweise Strontiumtitanat ODS-Monoschichten erzeugt [ULM91, KRO98].

Organische Monoschichten werden zunehmend zur Oberflächenmodifizierung bei alltäglichen Anwendungen eingesetzt, sei es zur Veränderung tribologischer Eigenschaften, zur Einstellung der Benetzbarkeit durch Flüssigkeiten oder auch zum Korrosionsschutz [SCH00]. Aber auch über diese Anwendungen hinaus sind sie Gegenstand aktueller Forschung. Die Spanne reicht hier von der selektiven Adsorption von (Makro-)molekülen als Basis neuartiger Biosensoren bis hin zur Entwicklung organischer Schaltkreise in der Mikroelektronik [SIN94, GOR95, WAD99, QIN99, LIU02]. In diesem Zusammenhang werden Techniken zur lateralen Strukturierung der organischen Monoschichten gesucht.

Zur Erzeugung lateral strukturierter Monoschichten wurden bereits eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden erfolgreich eingesetzt. Die konventionelle Photolithographie über die Belichtung einer Maske mittels UV-Licht, wie sie auch in der Halbleiterindustrie standardmäßig Verwendung findet, gehört dabei sicherlich zu den am weitesten verbreitetsten Methoden [SIN94, HUA94, YAN99]. Die Verwendung von Licht kürzerer Wellenlänge wie beispielsweise Röntgenstrahlen (*X-ray lithography*) [SUH93] oder der Einsatz von Elektronenstrahlen (*E-beam lithography*) [LER96, GÖL00] oder auch Ionen-Strahlen [ADA95] erlauben dabei zum Teil die Erzeugung von Strukturen weit unterhalb von 100 nm. Zwar bieten diese lithographische Methoden die Möglichkeit einer routinemäßigen, großflächigen Strukturierung, diese beruht jedoch in der Regel auf der lokalen Zersetzung der Monoschicht. Ein entscheidender Nachteil hierbei ist, dass diese lokale Zersetzung mitunter nur partiell ist und eine wenig definierte Oberfläche zurücklässt. Insbesondere für eine weitere Funktionalisierung ist dies nicht wünschenswert. Für diesen Zweck sind konstruktive Methoden, welche selektiv die organische Monoschicht erzeugen können, von Vorteil. Dies leistet beispielsweise das sogenannte *Micro-Contact Printing* (μ CP) [WHI98]. Über einen mit Hilfe konventioneller Photolithographie gefertigten Polymerstempel wird das Lösungsmittel mit den organischen Molekülen direkt auf die Substratoberfläche "gestempelt", wobei sich nach Verdampfen des Lösungsmittels entsprechend der Struktur des Stempels die organische Monoschicht ausbildet. Aufgrund seiner einfachen praktischen Durchführung ist dieses Verfahren in der Mikrostrukturierung weit verbreitet. Insbesondere bei der Erzeugung von Alkylthiol-Monoschichten auf

Gold oder anderen Münzmetallen findet es routinemäßig Anwendung [KUM94]. Durch den direkten Kontakt von Maske und Substratoberfläche kann es jedoch schnell zu einer Kontamination der Maske kommen. Darüber hinaus sind insbesondere Alkylsiloxan-Monoschichten, wie sie im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden, aufgrund einer schnellen Polymerisation nur bedingt mittels μCP zu erzeugen.

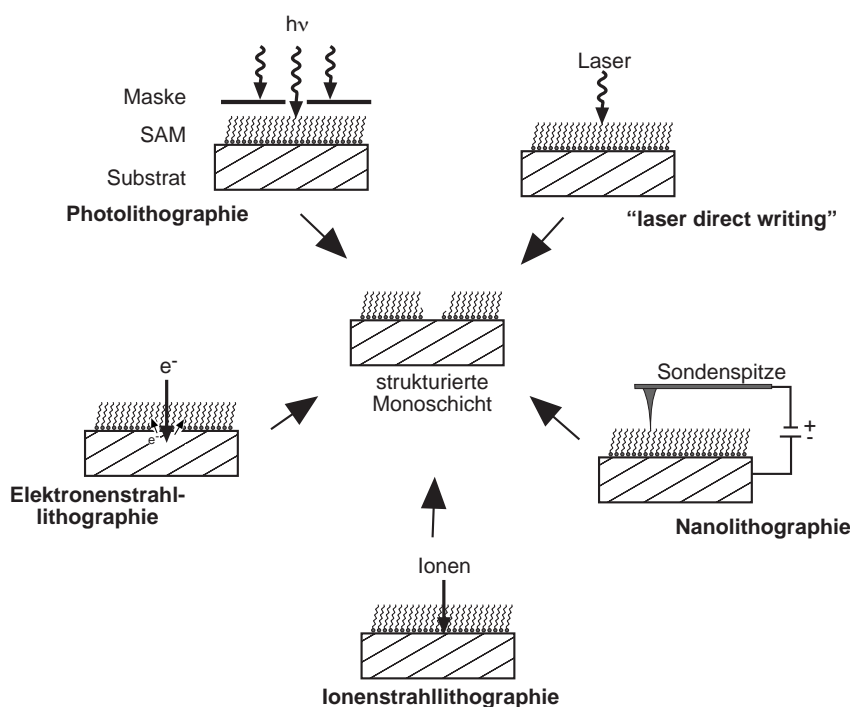


Abbildung 1: Übersicht über ausgewählte Verfahren zur Strukturierung organischer Monoschichten [BR095].

Die Qualität der mittels μCP oder photolithographischer Verfahren erzeugten Strukturen wird maßgeblich durch die Präzision der verwendeten Maske bestimmt. Fehler in der Maskenstruktur wirken sich direkt auf die erzeugte Struktur aus. Mit Hilfe sogenannter *direct write*-Verfahren kann die Verwendung von Masken umgangen werden. Die Struktur wird dabei direkt auf die Substratoberfläche "geschrieben". Dies kann z.B. durch eine Rastersondenspitze, durch einen Elektronenstrahl oder wie in dieser Arbeit durch einen fokussierten Laserstrahl erfolgen. Hinsichtlich der Auflösung bietet die Nanolithographie mittels Rastersondenspitzen momentan das größte Potential. Die Strukturerzeugung kann dabei sowohl durch lokale Modifikation einer bereits beschichteten Oberfläche erfolgen [MAO99, MAO00],¹ aber auch, wie Mirkin et al. zeigten, direkt durch die Sondenspitze aufgebracht werden (*dip-pen lithography*) [PIN99]. Rastersondenbasierte Methoden sind jedoch aufgrund der äußerst langsamen Schreibgeschwindigkeiten für die routinemäßige Strukturierung größerer Flächen im makroskopischen Bereich in

1. Dies kann beispielsweise durch Anlegen einer Spannung zwischen Spitze und Probe geschehen.

der Regel gänzlich ungeeignet.² Die Verwendung von fokussierten Elektronenstrahlen erlaubt dagegen die Strukturierung größerer Bereiche bei ähnlicher lateraler Auflösung. Diese Technik erfordert allerdings eine Probenpräparation im Vakuum. Daneben erschwert die Rückstreuung von Elektronen an Atomen oberflächennaher Kristalllagen (sog. *back scattering*) die Erzeugung von Strukturen mit scharfen Konturen.

Bei der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten *laser direct writing technique* erfolgt die Strukturierung durch einen hochfokussierten Laserstrahl, welcher über die Substratoberfläche geführt wird. Die Technik ist kontakt- und somit im Bereich der Strukturierung kontaminationsfrei. Verglichen mit der Strukturierung durch Elektronenstrahlen besitzt die Methode zwar ein schlechteres Auflösungsvermögen, jedoch kann die Strukturierung bei der Verwendung von Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich problemlos an Luft durchgeführt werden.

Die vorliegende Arbeit demonstriert drei unterschiedliche Strategien zur Erzeugung lateral strukturierter ODS-Monoschichten mit einer Auflösung im Submikrometer-Bereich. Die Strukturierung erfolgt dabei durch *laser direct writing* bei einer Wellenlänge von 514 nm unter Raumatmosphäre. Die Vorgehensweisen beinhalten sowohl die konstruktive Strukturierung über die selektive ODS-Beschichtung vorstrukturierter Template als auch die direkte Strukturierung einer ODS-Monoschicht durch lokale Zersetzung. Die ODS-Beschichtung findet dabei ausnahmslos in Lösung statt. Die Charakterisierung der Substratoberflächen erfolgt vorwiegend mittels Rasterkraftmikroskopie.

Abschließend stellt sich die Frage nach den zugrunde liegenden Mechanismen der einzelnen Strukturierungsvarianten. Trotz unterschiedlicher induzierter Oberflächenreaktionen zeigen sich auffällige Parallelen, was einen gemeinsamen Mechanismus der drei Strukturierungsvarianten nahelegt. Prinzipiell könnte die Strukturierung auf verschiedenen Effekten basieren. Neben einer direkten photochemisch induzierten Desorption oder einer thermischen Desorption sind ebenfalls Multi-Photonen Prozesse, eine Feld-induzierte Desorption oder aber auch eine Adsorbatanregung über heiße Elektronen aus dem Siliziumsubstrat denkbar. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, ein photothermisches Modell zu entwickeln, welches mögliche, den Strukturierungsvarianten zugrunde liegenden Mechanismen aufzeigt und diese qualitativ wie auch quantitativ erklären kann.

2. Eine Ausnahme bildet hier die Nanolithographie mit Hilfe von sog. Spitzen-Arrays. Die Strukturierungsgeschwindigkeit kann dabei durch den parallelen Betrieb von bis zu einigen Tausend Sondenspitzen deutlich erhöht werden [ANC99].

1 Grundlagen

Im Folgenden werden die Grundlagen der Strukturierung von organischen Monoschichten auf die hier durchgeführte Laserstrukturierung von Alkylsiloxan-Monoschichten fokussiert. Dabei wird zunächst das grundlegende Prinzip der Bildung organischer Monoschichten durch Selbstorganisationsprozesse auf einer Oberfläche vorgestellt. Anschließend wird detaillierter die Bildung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Alkylsiloxanmonoschichten besprochen und ein Überblick über die relevanten Eigenschaften der hier verwendeten Substratoberflächen gegeben. Insbesondere werden die Wasserstoffterminierte Si(100)-Oberfläche sowie die amorphe Siliziumoxidoberfläche eingehender besprochen. Im Anschluss daran werden die Grundlagen der Laserstrukturierung vorgestellt. Da die im Rahmen dieser Arbeit strukturierten Oberflächen maßgeblich mittels Rasterkraftmikroskopie charakterisiert werden, schließt das Kapitel mit einer Einführung in diese Messmethode ab.

1.1 Organische Monoschichten

Die Bildung organischer Monoschichten erfolgt beim sogenannten Self-assembly Prozess über die spontane Adsorption amphiphiler organischer Moleküle auf einem geeigneten Trägersubstrat unter Bildung einer geordneten Struktur [ULM96].

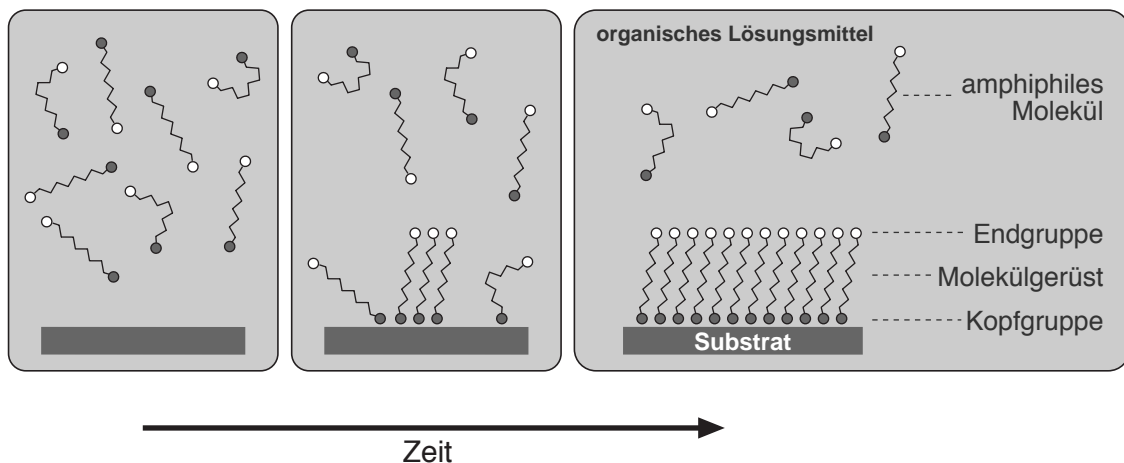


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Self-assembly Prinzips.

Die amphiphilen Moleküle können chemisch in drei funktionelle Einheiten unterteilt werden (Abbildung 1.1). Die Kopfgruppe dient der Anbindung an die Substratoberfläche. Diese Anbindung kann sowohl kovalent sein, wie im Falle der gebildeten Si-O-Bindung

bei Alkylsiloxanen auf hydroxyliertem Siliziumoxid, oder eher ionischer Natur, wie dies bei Carbonsäuren auf Silberoxid realisiert ist [ULM96]. In beiden Fällen handelt es sich um vergleichsweise feste, chemische Bindungen mit Bindungsenergien um 400 kJ/mol. Das Molekülgerüst, welches im einfachsten Fall eine Alkylkette ist, dient der Stabilisierung der Monoschicht. Darüber hinaus kann das Molekülgerüst auch funktionelle Aufgaben erfüllen und beispielsweise als ultradünner, elektrischer Isolator wirken [SCH00]. Nach der Adsorption auf der Substratoberfläche kommt es zwischen den Alkylketten zu van-der-Waals-Wechselwirkungen und zur Ausbildung einer geordneten, dicht gepackten Struktur [ULM91]. Die neuen Oberflächeneigenschaften werden nun maßgeblich durch die Endgruppe des Molekülgerüsts bestimmt. So steht allein über die Wahl dieser Endgruppe ein breite Spanne an Funktionalisierungsmöglichkeiten zur Verfügung.³ Das Molekülgerüst sowie die Art der Anbindung an das Substrat kann dabei unverändert bleiben.

1.2 Octadecylsiloxan-(ODS-)monoschichten auf hydroxyliertem Siliziumoxid

1.2.1 Reaktionsmechanismus

Auf einer hydroxylierten Siliziumoxidoberfläche bildet sich in einer OTS-Lösung eine organische Monoschicht nach dem Prinzip des Self-assembly aus. Abbildung 1.2 zeigt schematisch den allgemein angenommenen Reaktionsmechanismus [SIL91].

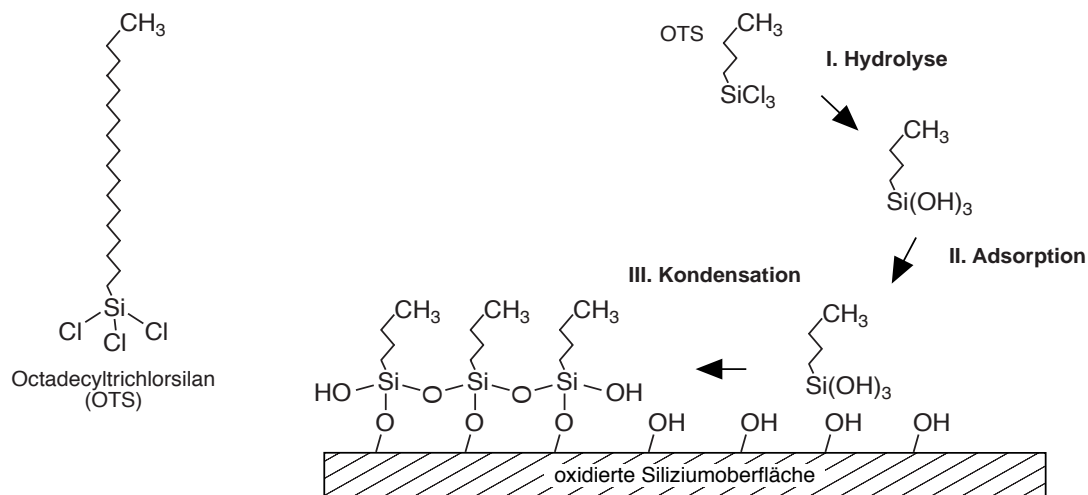


Abbildung 1.2: Vereinfachter Reaktionsmechanismus der Bildung einer Octadecylsiloxanmonoschicht (ODS-Monoschicht) aus einer Lösung von Octadecyltrichlorsilan (OTS).

3. Beispielsweise sind Halogenid-, Cyanid-, Thionyl-, Amin- sowie Vinylgruppen erfolgreich als terminale funktionelle Gruppen bei der Erzeugung von Alkylsiloxanmonoschichten eingesetzt worden [ULM96, APP00]. Es kann jedoch u.U. durch eine Wechselwirkung zwischen terminaler Gruppe und Substrat zur Ausbildung einer vergleichsweise ungeordneten Monoschicht kommen. Dies wurde beispielsweise für Amino-terminierte Alkylsilane beobachtet [BIE95].

In einem ersten Schritt kommt es zur Hydrolyse der OTS-Moleküle zum korrespondierenden Silanol. Diese Hydrolyse kann sowohl durch Restspuren von Wasser im organischen Lösungsmittel als auch durch eine physisorbierte Wasserschicht auf der hydrophilen Substratoberfläche erfolgen [ANG91]. Die Silanolmoleküle adsorbieren anschließend auf der Substratoberfläche. In diesem Stadium sind die Silanole maßgeblich über Wasserstoffbrückenbindungen an die Oberfläche gebunden und besitzen eine vergleichsweise hohe Mobilität [CAR98]. In einem dritten Schritt kommt es nun zu einer Polykondensation, bei welcher die Silanolmoleküle kovalent sowohl zur Substratoberfläche als auch zu benachbarten Molekülen verknüpft werden können [TRI92]. So entsteht auf der Substratoberfläche ein quasi zweidimensionales Polysiloxan-Netzwerk. Die so gebildete Octadecylsiloxanmonoschicht wird im Folgenden als ODS-Monoschicht bezeichnet.

Die Bildung einer ODS-Monoschicht kann abhängig von den experimentellen Parametern nach zwei unterschiedlichen Wachstumsmodi verlaufen, dem Inselwachstum und dem homogenen Schichtwachstum [RIC98]. Im Verlauf des Inselwachstums (Abbildung 1.3 a) kommt es zur Bildung von Regionen geordneter, dicht gepackter Moleküle bei nahezu senkrechter Orientierung auf der Oberfläche. Daher besitzen diese ODS-Inseln die identische Höhe wie die voll ausgebildete, geschlossene Monoschicht. Die kovalente Anbindung von Molekülen aus der Lösung erfolgt primär an den Inselrändern. Dabei kann es sich sowohl um Silanolmoleküle direkt aus der Lösung handeln, als auch um bereits physisorbierte Silanole, welche durch Oberflächendiffusion an einen Inselrand gelangt sind. Hierdurch kommt es zur Ausbildung von ODS-Inseln mit zum Teil fraktaler Gestalt. Ebenso ist die Adsorption größerer ODS-Agglomerate möglich, welche durch Polymerisation innerhalb der Lösung entstanden sind [WAN03]. Mit zunehmendem Bedeckungsgrad der Oberfläche steigt die Dichte der Monoschicht, die Höhe hingegen bleibt konstant [RIC98].

Dagegen ist das in Abbildung 1.3 b dargestellte homogene Schichtwachstum charakterisiert durch die ungeordnete, über die Oberfläche verteilte Adsorption von monomeren Silanolmolekülen. Eine Adsorption von innerhalb der Lösung gebildeter, größerer Agglomerate findet praktisch nicht statt. Mit zunehmendem Bedeckungsgrad ändert sich der Neigungswinkel der Moleküle, so dass sich die Höhe der wachsenden Monoschicht bei gleichbleibender Dichte ändert [RIC98]. Beide Wachstumsmodi sind geeignet, die Ausbildung einer vollständigen, geschlossenen ODS-Monoschicht zu erklären. In diesem Zusammenhang wird im Folgenden die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs insbe-

sondere von der Beschichtungstemperatur, dem Wassergehalt des Lösungsmittels und dem Alter der Beschichtungslösung näher betrachtet.

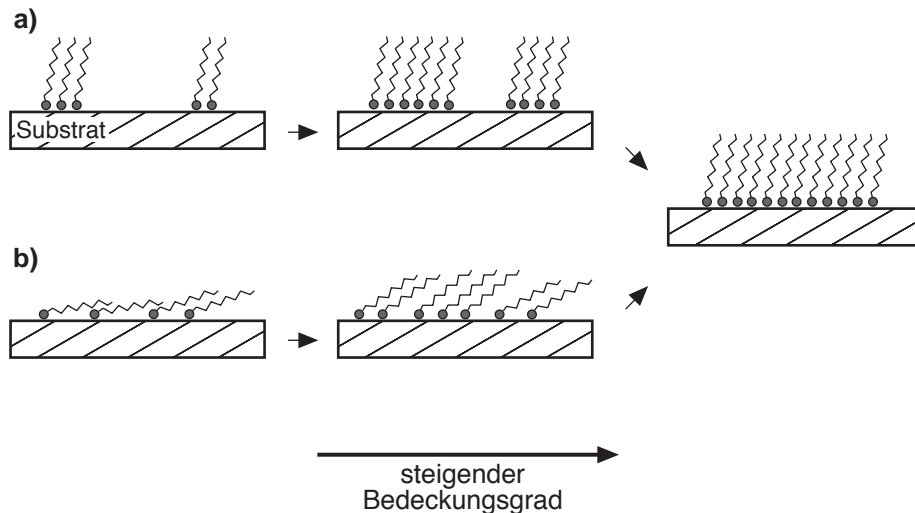


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der bei der Bildung einer ODS-Monoschicht auftretenden Wachstumsmodi: Inselwachstum (a) und homogenes Schichtwachstum (b).

Die Temperatur der Beschichtungslösung hat einen maßgeblichen Einfluss auf den Wachstumsmodus [SCH00, GLA04]. Untersuchungen der Silanisierungsreaktion verschiedener homologer n-Alkylsilane auf hydroxyliertem Siliziumoxid haben gezeigt, dass mit zunehmender Temperatur eine kontinuierliche Änderung im Wachstumsmodus stattfindet [BRZ92]. Unterhalb einer kritischen Temperatur T_c findet bevorzugt Inselwachstum statt, oberhalb homogenes Schichtwachstum. Mit zunehmender Länge der Alkylketten der verwendeten Silane steigt die kritische Temperatur; für OTS beträgt sie $T_c = 28 \pm 5 \text{ °C}$ [BRZ92, PAR94]. So findet bei Raumtemperatur wahrscheinlich eine Überlagerung beider Wachstumsmodi statt. Untersuchungen von Carraro et al. haben gezeigt, dass unterhalb einer Lösungstemperatur von 10 °C Inselwachstum dominiert, oberhalb von 40 °C homogenes Schichtwachstum. Im Temperaturintervall von 10 bis 40 °C wurde eine Mischung beider Wachstumsmodi beobachtet, welche als die Existenz dreier verschiedener Phasen von Silanolen interpretiert werden kann. Das Wachstum der Monoschicht erfolgt über eine dicht gepackte Phase (LC, *liquid condensed*) in Form fraktaler Inseln, umgeben von einer ungeordneten, weniger dicht gepackten Schicht (LE, *liquid expanded*). Diese kann von der beim reinen homogenen Schichtwachstum vorliegenden Phase aus ungeordneten Silanolmonomeren unterschieden werden (G, *gas phase*) [CAR98].

Der Reaktionsverlauf hängt neben der Temperatur empfindlich vom Wassergehalt der Beschichtungslösung ab. Wie der in Abbildung 1.2 dargestellte Reaktionsmechanis-

mus zeigt, ist Wasser bei der Bildung der Monoschicht ein Reaktionspartner. In absolut wasserfreien Lösungsmitteln findet innerhalb der Lösung praktisch keine Polymerisation statt. OTS-Moleküle aus der Lösung hydrolysieren ausschließlich an der physisorbierten Wasserschicht auf der Substratoberfläche. Ein höherer Wassergehalt des Lösungsmittels begünstigt dagegen die Hydrolyse von OTS-Molekülen zu den korrespondierenden Silanolen [WAN03]. Es kommt zur Bildung größerer Agglomerate. Die Größe dieser Agglomerate kann von ca. 90 nm [SCH92] bis zu einigen Hundert Nanometern Durchmesser betragen [ALL97]. Es handelt sich analog zur Polykondensation an der Substratoberfläche um ein quasi-zweidimensionales Polysiloxannetzwerk. Es besitzt bereits die Merkmale der vollständig ausgebildeten Monoschicht wie beispielsweise eine konstante Höhe und eine dichte Packung der Alkylketten [ALL97]. Da mit zunehmendem Lösungsalter die Polymerisation innerhalb der Lösung fortschreitet, kommt es zur Ausbildung immer größerer Agglomerate. Folglich hängt die Größe der direkt adsorbierten ODS-Inseln auch vom Alter der Beschichtungslösung ab. Die Inselanzahl auf der Oberfläche nimmt ab und die Inselgröße steigt bei ansonsten konstant gehaltenen Beschichtungsbedingungen [VAL98, DAH02, GLA04].

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass hohe Temperaturen sowie ein niedriger Wassergehalt und ein geringes Lösungsalter homogenes Schichtwachstum begünstigen. Niedrige Temperaturen, ein hoher Wassergehalt des Lösungsmittels sowie ein hohes Lösungsalter begünstigen dagegen das Inselwachstum.⁴ In der Regel ist eine Mischung beider Wachstumsmodi zu beobachten.

1.2.2 Morphologie der ODS-Monoschicht

Ein idealisierter Aufbau der vollständigen ODS-Monoschicht auf einer hydroxylierten Siliziumoxidoberfläche ist schematisch in Abbildung 1.4 dargestellt [SCH00]: Die OTS-Moleküle bilden eine dichte Packung auf der Oberfläche. In dem gebildeten Polysiloxannetzwerk sind sie sowohl zur Substratoberfläche als auch zu benachbarten Molekülen kovalent verknüpft. Der Platzbedarf pro Molekül auf der Oberfläche beträgt dabei ca. 0.2 nm^2 . Die Alkylketten liegen größtenteils in der all-trans Konformation vor. Die

4. Der Einfluss der genannten Parameter auf die Reaktionskinetik soll im Rahmen dieser Arbeit nicht besprochen werden. Ein Überblick hierzu findet sich unter [BAU03].

theoretische Länge eines OTS-Moleküls beträgt dann 2.6 nm. Abhängig vom Neigungswinkel α zur Oberflächennormalen ergibt sich eine Schichtdicke d_s um 2 nm.

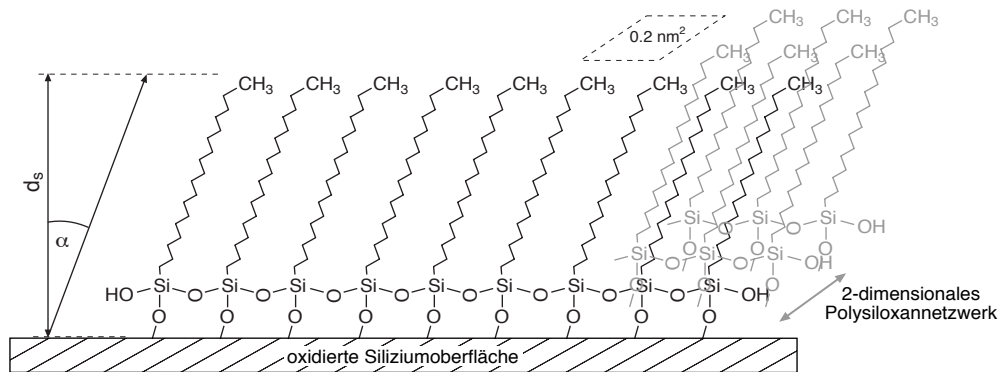


Abbildung 1.4: Idealisierte Struktur der ausgebildeten ODS-Monoschicht

Insbesondere bei der Bestimmung der Höhe und des Neigungswinkels variieren die experimentell gefundenen Werte abhängig von der Analysenmethode jedoch stark. Allgemein akzeptiert scheint eine Höhe der Monoschicht von 2 - 2.5 nm zu sein, entsprechend einem Neigungswinkel α der Alkylketten von 15 - 40°. Ein Überblick über die experimentellen Ergebnisse findet sich in der Arbeit von Schreiber et al. [SCH00]. Selbst bei Anwendung der identischen Analysenmethode sind die Höhenbestimmungen verschiedener Arbeitsgruppen zum Teil wenig konsistent. Bei der auch im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Rasterkraftmikroskopie sind Höhen einer ODS-Monoschicht zwischen 1.1 [KOM98] und 2.54 nm [RES99, BIE95A] gemessen worden. Zum einen kann dies auf die unter 1.2.1 diskutierten unterschiedlichen Wachstumsmodi zurückgeführt werden. Welcher der beiden Wachstumsmodi dominiert, hängt empfindlich von den experimentellen Parametern ab. Damit variiert ebenso die Morphologie und die Höhe der entstehenden Monoschicht. Zum anderen kann die mittels Rasterkraftmikroskopie bestimmte Höhe stark von den Messparametern und den Materialeigenschaften der Oberfläche abhängen (siehe Kapitel 1.5.3).

Auch in anderen Punkten kann die reale Morphologie der Monoschicht von der in Abbildung 1.4 dargestellten, idealisierten Vorstellung abweichen. So bilden die OTS-Moleküle aufgrund ihrer Quervernetzung keine quasi-kristalline Packung der Alkylketten mit einer weitreichenden Ordnung aus, wie es beispielsweise von analogen Alkanthiolen auf Gold bekannt ist [STE99, ULM91]. Es kommt lediglich zur Ausbildung einer lokalen hexagonalen Ordnung mit Korrelationslängen von ca. 4.5 nm [TID91]. Auch können die Alkylketten eine Reihe von gauche-Defekten aufweisen [ALL95]. Ebenso kann die vollständige Monoschicht Defekte in Form von Löchern (sog. *pinholes*)

enthalten [NAK94]. Diese können durch die fraktale Aggregation der Moleküle hervorgerufen werden.⁵ Auch führt die Aggregation innerhalb der Lösung zur Bildung von Inseln, welche je nach Präparationsbedingungen eine große Zahl an Löchern mit Durchmessern von 10 - 250 nm besitzen können, die auch im weiteren Verlauf der Reaktion nicht durch OTS-Mono- oder Oligomere aufgefüllt werden [BAR92].

Innerhalb der Monoschicht variiert die Anzahl der Bindungspartner je Molekül. Nur vergleichsweise wenige Moleküle sind kovalent mit der Substratoberfläche verknüpft. Die übrigen Bindungen werden entweder zur Quervernetzung benutzt oder bestehen aus freien Silanolgruppen [STE99, GRA93]. Beschichtungsexperimente auf einer hydrophilen Goldoberfläche haben gezeigt, dass die Erzeugung einer ODS-Monoschicht auch ohne Hydroxylgruppen auf der Oberfläche möglich ist. Es kommt in diesem Fall durch eine physisorbierte Wasserschicht zur Ausbildung eines Polysiloxannetzwerks ohne kovalente Substratanbindung [ALL95].

Nichtsdestoweniger bedingt gerade die kovalente Anbindung an das Substrat sowie die Quervernetzung der Moleküle innerhalb der Monoschicht eine hohe mechanische [RÜH93, BHU95], chemische [WAS89] und thermische [CAL96, COH86] Stabilität. Im Gegensatz zu den häufig verwendeten Alkanthiolen auf Gold, widersteht die Monoschicht einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln [WAS89] und ist selbst an Luft bis zu einer Temperatur von 125 °C stabil [CAL96]. Dies eröffnet ein breiteres Spektrum an Möglichkeiten durch weitere Reaktionen eine endständige Funktionalisierung durchzuführen, ohne dabei die innere Struktur der Monoschicht zu beeinträchtigen. Die so erzeugten Schichten können bei Raumtemperatur an Luft monate- bis jahrelang gelagert werden, ohne dass strukturelle Veränderungen auftreten [WAS89]. Die Kombination dieser Eigenschaften macht sie zu einem interessanten Modellsystem für die Funktionalisierung hydroxylierter Oberflächen.

1.3 Das Siliziumsubstrat

Silizium ist das etablierte Substrat in der Halbleitertechnologie. Einkristalline Siliziumscheiben, sogenannte Wafer, sind kommerziell mit unterschiedlichen Oberflächenorientierungen erhältlich. Durch mechanische und chemische Behandlung werden standardmäßig Oberflächen mit Rauigkeiten von unter einem Nanometer gefertigt, was sie als Substrate für die Präparation und die Charakterisierung ultradünner, organischer Monoschichten besonders geeignet macht.

5. Daneben wird der physisorbierte Wasserfilm möglicherweise durch Entnetzungsphänomene lokal beeinflusst [REI93]. Dies wiederum könnte lokal einen unterschiedlichen Reaktionsverlauf hervorrufen.

Einkristallines Silizium zeigt eine Diamantstruktur, in welcher die Atome sp^3 -hybridisiert sind und eine tetraedrische Anordnung besitzen. Auf der Oberfläche ist diese Anordnung aufgrund fehlender Bindungspartner nicht zu realisieren. Die Oberflächenatome besitzen freie Valenzen, sogenannte *dangling bonds* [YAT95]. Da dies für die Oberflächenatome einen energetisch ungünstigen Zustand darstellt, findet eine Rekonstruktion der Oberfläche statt. Die Anzahl der *dangling bonds* sowie die daraus resultierende Rekonstruktion der Oberfläche hängt von der Orientierung der Kristallebenen ab.

Im Rahmen dieser Arbeit kamen standardmäßig Si(100)-Wafer zum Einsatz. Bei der reinen Si(100)-Oberfläche wird durch die Bildung von Si-Si-Dimeren die Anzahl der freien Valenzen an der Oberfläche reduziert. Innerhalb der Dimere sind die Si-Atome durch eine σ - und eine π -Bindung verbunden. Dies entspricht formal zunächst einer Doppelbindung. Die Bindungslänge sowie -energie unterscheidet sich jedoch nur geringfügig von der einer Si-Si-Einfachbindung. Daher kann die Bindungssituation besser durch eine partielle Doppelbindung beschrieben werden [BUR02]. Die Si-Si-Dimere sind auf der Oberfläche entlang paralleler Reihen alternierend verkippt (sog. *buckling dimers*). Die Energiedifferenz zur symmetrischen Dimer-Struktur ist jedoch vergleichsweise klein [RAM95]. Bei Raumtemperatur findet daher ein schneller Wechsel der Dimere zwischen den beiden möglichen Orientierungen statt. Mittels STM kann dann eine (2x1)-rekonstruierte Oberfläche mit symmetrischen Dimeren beobachtet werden (Abbildung 1.5) [YAT95].⁶

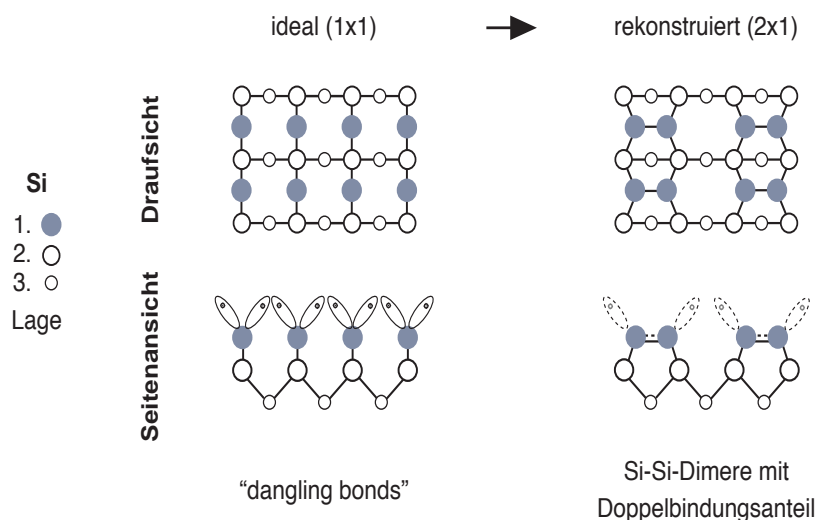


Abbildung 1.5: Vereinfachte Darstellung der (2x1)-Rekonstruktion einer Si(100)-Oberfläche.

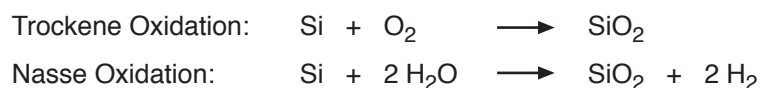
6. In der Nähe von Defekten und Stufenkanten kann auch bei Raumtemperatur zum Teil die alternierende Verkipfung der Dimere mittels STM beobachtet werden [YAT95].

Die adsorbatfreie, rekonstruierte Si(100)-Oberfläche ist an Luft vergleichsweise reaktiv und nur im UHV (*Ultrahochvakuum*) bei typischen Drücken um 10^{-9} mbar für längere Zeit stabil. Bei Raumatmosphäre bildet sich praktisch augenblicklich eine Oxidschicht aus [WES94].

1.3.1 Thermisch erzeugtes Siliziumoxid

Die an Luft eintretende Oxidation der reinen Si(100)-Oberfläche mündet in einer natürlichen Oxidschicht (*native oxide*) mit einer Dicke von 1 - 2 nm [GRU86]. Hierbei handelt es sich um amorphes Siliziumoxid mit lokal variierender Dichte und Stöchiometrie.⁷ Im Folgenden wird es daher mit SiO_x bezeichnet. Eine weitere Oxidation findet bei Raumtemperatur nicht statt. Da eine fortschreitende Oxidation nur an der Grenzfläche Si/ SiO_x stattfinden kann, muss der hierfür benötigte Sauerstoff durch die bereits bestehende Oxidschicht diffundieren [DEA65]. Bei Raumtemperatur ist diese Diffusionsgeschwindigkeit jedoch vernachlässigbar klein. Erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 1300 K findet eine merkliche Sauerstoffdiffusion durch das amorphe Oxid statt. Bei diesen Temperaturen lassen sich in kurzer Zeit Oxidschichtdicken von mehreren hundert Nanometern erreichen.

Prinzipiell können die trockene und die nasse Oxidation unterschieden werden. In einer reinen Sauerstoffatmosphäre kommt es zur trockenen Oxidation durch die Reaktion von molekularem Sauerstoff mit Silizium. In Gegenwart von Wasser findet die sogenannte nasse Oxidation statt, bei welcher Wassermoleküle das reagierende Agens sind.



Beide Verfahren unterscheiden sich in ihren Reaktionsgeschwindigkeiten, sowie hinsichtlich der Struktur des entstehenden amorphen Oxids [GRU86]. Wird die Oxidation wie im Rahmen dieser Arbeit an Raumluft bei Temperaturen oberhalb von 1300 K durchgeführt, ist die Oxidation durch Wasser zu vernachlässigen. Es findet maßgeblich die trockene Oxidation durch Luftsauerstoff statt (Abbildung 1.6). Da die Oxidation an der Grenzfläche Si/ SiO_x stattfindet, wächst die Oxidschicht gewissermaßen von Innen heraus. Dabei verschiebt sich diese Grenzfläche pro Anteil gewachsener Oxidschicht um 0.45 Anteile weiter in das Kristallinnere. 0.55 Anteile "wachsen" scheinbar auf.

7. Diese lokalen Variationen beeinflussen beispielsweise den Brechungsindex oder auch die elektrische Leitfähigkeit des Oxids [GRU86].

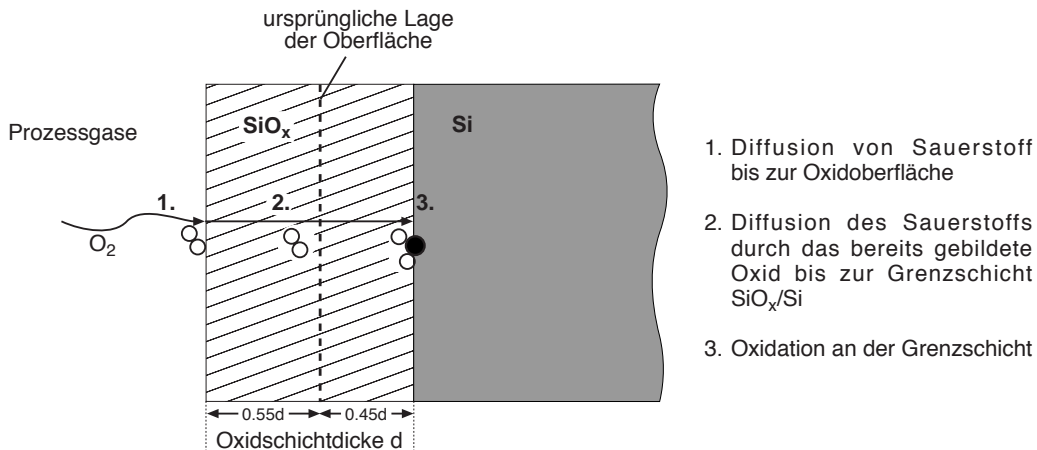


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung der drei Teilprozesse bei der trockenen, thermischen Oxidation eines Siliziumsubstrats nach dem Deal-Grove-Modell [DEA65].

1.3.2 Hydrophile Eigenschaften der amorphen Siliziumoxid-Oberfläche

Im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente ist das Benetzungsverhalten der Siliziumoxidoberfläche durch Wasser von besonderer Bedeutung. Für die kovalente Anbindung der ODS-Monoschicht ist eine gewisse Dichte an Silanolgruppen auf der Oxidoberfläche notwendig (s. hierzu Kap. 1.2.1). Zugleich bedingt das damit verbundene Maß an Hydrophilie eine physisorbierte Wasserschicht, welche die Polykondensation innerhalb der Monoschicht beschleunigt.

Auf der amorphen Siliziumoxidoberfläche kann bei Raumtemperatur eine maximale Dichte an Silanolgruppen von etwa 5 nm^{-2} erreicht werden [ILE79, GRA93]. Diese Dichte ist nahezu unabhängig von der genauen Stöchiometrie des Oxids [ZHU87]. Die hohe Dichte an Silanolgruppen erzeugt eine ultrahydrophile Oberfläche mit einem Wasserkontaktwinkel $<10^\circ$. Es ist allgemein akzeptiert, dass dabei nicht äquivalente Silanolspesies existent sind (Abbildung 1.7 a) [ILE79, ZHU93, WOV95, CHU97, ZHU00].

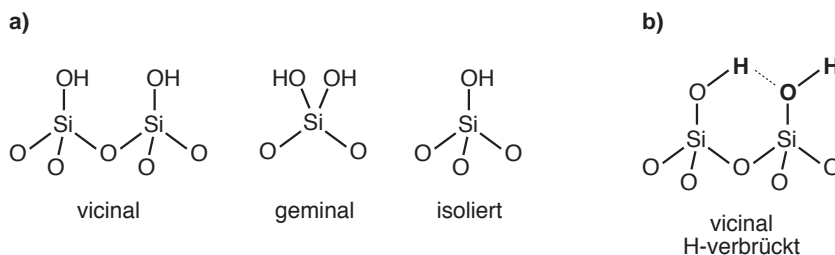


Abbildung 1.7: a) Silanolspesies auf der amorphen Siliziumoxidoberfläche [Wov95]; b) Durch Wasserstoffbrücken zwischen vicinalen Silanolen wird die Eliminierung von Wasser erleichtert.

Bei einer Temperatur von ca. 390 K setzt die Dehydratisierung über Desorption der physisorbierten Wasserschicht ein [ILE79]. Die Dichte an Silanolgruppen ändert sich bei diesem Vorgang nicht. Bei weiterer Temperaturerhöhung findet dann eine zunehmende Dehydroxylierung der hydrophilen Oberfläche statt. Bei Temperaturen oberhalb von 570 K kommt es dabei vornehmlich zur Kondensation zweier vicinaler Silanolgruppen ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) unter Eliminierung von Wasser (Abbildung 1.7 b). Die dabei entstehenden Siloxangruppen ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) bedingen eine zunehmend hydrophobere Oxidoberfläche [ILE79, WOV95, CHU97]. Bei Temperaturen bis 770 K ist die Dichte an Silanolgruppen mit ca. 2.5 nm^{-2} auf die Hälfte gesunken. Es befinden sich dabei nachwievor hinreichend viele vicinale Silanolgruppen auf der Oberfläche, aus welchen leicht Wasser eliminiert werden kann. Oberhalb von 770 K steigt jedoch der Anteil isolierter Silanolgruppen bei reduzierter Gesamtdichte. Der Anteil vicinaler Silanolgruppen fällt praktisch auf Null. Bei Temperaturen von ca. 1400 K sind ausschließlich isolierte Silanolgruppen mit einer Dichte von weniger als 0.15 nm^{-2} auf der dann hydrophoben Oxidoberfläche vorhanden.⁸ Für eine Eliminierung von Wasser aus zwei isolierten Silanolgruppen ist die Diffusion von OH-Gruppen auf der Oberfläche erforderlich, welche vermutlich über die Migration von Protonen geschieht. Dies erklärt, warum für den Gesamtprozess der Dehydroxylierung eine stark temperaturabhängige Aktivierungsenergie gefunden wird [ILE79, ZHU93, ZHU00].

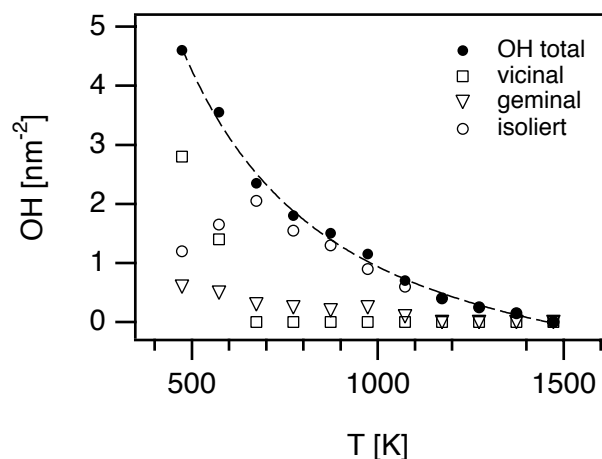


Abbildung 1.8: Abhängigkeit der Dichte verschiedener Silanolspezies auf amorphem SiO_x von der Substrattemperatur, basierend auf den Daten aus [Zhu00].

Bei der Rehydroxylierung der dehydroxylierten Oxidoberfläche zeigt sich, dass die Adsorption von Wasser an zwei vicinalen Silanolgruppen deutlich schneller stattfindet als an isolierten Silanolgruppen. Von dort findet unter Spaltung der benachbarten Siloxan-

8. Darin ist auch die hydrophobe Oberfläche der thermisch erzeugten Oxidschichten begründet.

gruppe die Bildung zweier Silanolgruppen statt. Diese können ihrerseits Wassermoleküle adsorbieren. Die Reaktion verläuft daher in diesem Bereich autokatalytisch [ILE79]. Dieser Mechanismus erklärt die Temperaturabhängigkeit der Reversibilität.⁹ Für im Temperaturbereich zwischen 570 und 770 K dehydroxylierte Oxidschichten findet in Gegenwart von Wasser eine spontane Rehydroxylierung statt, da trotz reduzierter Gesamtdichte hinreichend viele vicinale Silanolgruppen auf der Oberfläche verblieben sind. Steigt mit höherer Temperatur der Anteil isolierter Silanolgruppen, so wird die Adsorption von Wasser zunehmend inhibiert und die Reaktion wird irreversibel. Irreversibel bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Rehydroxylierung mit deutlich reduzierter Geschwindigkeit verläuft. So benötigt beispielsweise die vollständige Rehydroxylierung einer Oxidoberfläche durch Wasser mit einer Silanoldichte von ca. 0.6 nm^{-2} bei Raumtemperatur mehrere Jahre [ILE79, ZHU00].

Kontaktwinkelmessungen an dünnen Siliziumoxidschichten haben gezeigt, dass die Hydrophilie des amorphen Siliziumoxids neben der Dichte an Silanolgruppen auch von dessen Schichtdicke abhängt [GOO74]. Während die native Oxidschicht und auch stärkere Oxidschichten in der Regel hydrophil sind,¹⁰ zeigen Oxidschichten unterhalb von ca. 1 nm Stärke ein vergleichsweise hydrophobes Verhalten. Ein Erklärungsansatz berücksichtigt die grundlegende Struktur des amorphen Oxids in diesem Bereich, der als Interface zwischen Oxid und Bulksilizium bezeichnet werden kann [GRU86]. Die fundamentale Baueinheit aller Siliziumoxidstrukturen ist der SiO_4 -Tetraeder. Das Zentralatom Silizium ist darin sp^3 -hybridisiert und an vier Sauerstoffatome kovalent gebunden. Jedes Sauerstoffatom stellt ein Brückenatom zwischen zwei Siliziumatomen dar, so dass die SiO_4 -Tetraeder über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sind. Im amorphen SiO_x bilden sich so Ringe mit einer variablen Anzahl zwischen vier und acht SiO_4 -Tetraedern aus. In den SiO_4 -Tetraedern besitzt Silizium die formale Oxidationsstufe +IV. In der Nähe des Bulksiliziums für Schichtdicken unterhalb von ca. 1 nm treten dazu Suboxide auf, in denen Silizium die formalen Oxidationsstufen +I, +II oder +III besitzen kann. Wie Abbildung 1.9 verdeutlicht, kann dort das zentrale Siliziumatom mit weiteren Siliziumatomen verbunden sein. Ebenso können die Sauerstoffbrücken zum Teil durch die Terminierung mit Wasserstoff unterbrochen sein. Das Verhältnis der Suboxidspezies zueinander ist abhängig von der kristallographischen Oberflächenorientierung und den Oxidationsparametern. Für die trockene Oxidation der Si(100)-Oberfläche bei einer Temperatur von ca. 1300 K wird die Oxidationsstufe +II und +III in nahezu gleichen Anteilen gefunden. Das Suboxid mit der Oxidationsstufe +I ist praktisch nicht vorhanden.

9. Darüber hinaus existieren weitere Erklärungsansätze zur Reversibilität der Dehydroxylierung. Eine Übersicht dazu liefert [ZHU00].

10. Wie zuvor erläutert ist dies natürlich abhängig von der Dichte an Silanolgruppen.

Mit der Zusammensetzung des amorphen Oxids ändert sich dessen Oberflächenenergie und damit das Benetzungsverhalten durch Wasser [GRU86, BAK99].

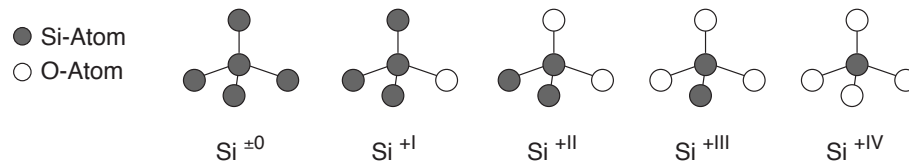


Abbildung 1.9: Vereinfachte Darstellung der unterschiedlichen Suboxidspezies des amorphen Siliziumoxids. Es sind die formalen Oxidationszahlen des zentralen Si-Atoms angegeben. Die Oxidationsstufe ± 0 entspricht dabei dem Bulkmaterial [GRU86].

1.3.3 Die Wasserstoff terminierte Si(100)-Oberfläche

Die Wasserstoff terminierte Siliziumoberfläche ist für eine Vielzahl von Anwendungen von besonderem Interesse. Atomarer Wasserstoff stellt das denkbar einfachste Adsorbat dar und fungiert daher als Modellsystem zur Chemisorption anderer Adsorbate. Ebenso besitzt sie große technische Bedeutung bei der Herstellung epitaktischer Schichten mittels CVD (*chemical vapor deposition*) [OUR99]. Im Rahmen dieser Arbeit ist insbesondere die Passivierung gegenüber der Oxidation durch (Luft-)Sauerstoff interessant.

Präparation im UHV

Die Wasserstoffterminierung der Si(100)-Oberfläche kann im UHV durch die Adsorption atomaren Wasserstoffs auf der reinen Siliziumoberfläche erfolgen. Dieser kann beispielsweise an einem heißen Wolframfilament aus molekularem Wasserstoff erzeugt werden. Abhängig von der Substrattemperatur und dem Angebot an atomarem Wasserstoff können dabei verschiedenen Hydridstrukturen auf der Oberfläche ausgebildet werden. Diese sind schematisch in Abbildung 1.10 dargestellt [OUR99].

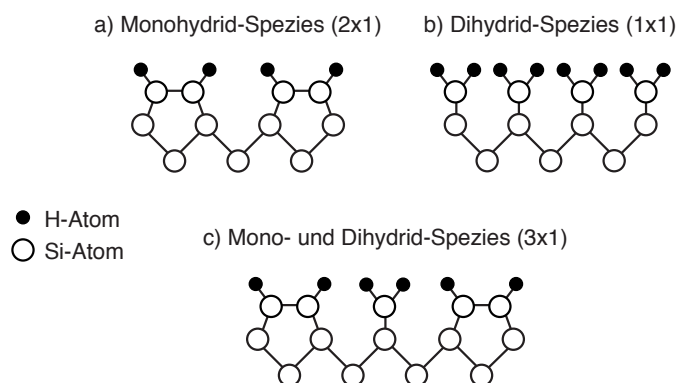


Abbildung 1.10: Schematische Darstellung der verschiedenen Hydridspezies auf einer Wasserstoff terminierten Si(100)-Oberfläche.

Durch die Wasserstoffadsorption werden die freien Valenzen (dangling bonds, s. Abbildung 1.5) der (2x1)-rekonstruierten Si(100)-Oberfläche mit Wasserstoff abgesättigt. Bei Substrattemperaturen um 630 K kommt es dabei zur Ausbildung der Si-H-Monohydrid Struktur (a), was wiederum einer (2x1)-Oberflächenstruktur entspricht. Bei niedrigeren Temperaturen um 210 K bildet sich die Si-H-Dihydrid Phase (b) mit einer (1x1)-Struktur [YAT95, OUR99]. Neben der Absättigung der dangling bonds brechen ebenso die Si-Si-Dimer-Bindungen auf und alle freien Valenzen der Oberflächenatome werden mit Wasserstoff gesättigt.¹¹ Daneben wurde im Temperaturbereich zwischen 210 und 630 K noch die Ausbildung einer (3x1)-Struktur (c) beobachtet. Sie besteht aus alternierenden Reihen der Mono- und Dihydrid-Spezies und scheint den Übergang von der (1x1)-Dihydrid- zur (2x1)-Monohydrid-Si-Struktur darzustellen [OUR99].

Die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse des Wasserstoffs in den drei verschiedenen Hydridstrukturen spiegeln sich im Thermodesorptionsspektrum wieder (Abbildung 1.11). Ausgehend von der Si(100)-1x1:2H-Dihydrid-Struktur werden maßgeblich zwei Desorptionspeaks gefunden.¹² Die Wasserstoffdesorption bei ca. 650 K (β_2 -Peak) geht mit der Umwandlung der Dihydridspezies in die Monohydrid-Spezies einher. Der noch verbleibende Wasserstoff desorbiert dann bei ca. 760 K (β_1 -Peak). Folglich zeigt das Thermodesorptionsspektrum der (2x1)-Monohydrid-Struktur nur den β_1 -Peak bei 760 K. Im Thermodesorptionsspektrum der (3x1)-Struktur treten vergleichbar mit der (1x1)-Dihydrid-Struktur der β_1 - und β_2 -Peak auf. Der β_2 -Peak ist jedoch erwartungsgemäß weniger ausgeprägt, da die Dihydrid-Spezies in der (3x1)-Struktur eine geringere Oberflächenbelegung ausmacht. Die theoretische Belegung durch Wasserstoff beträgt für diese Struktur 1.33 Monolagen. Für Temperaturen oberhalb von

11. Die Existenz der in zahlreichen Arbeiten gemessenen Si(100)-1x1:2H-Dihydrid-Phase wird zur Zeit kontrovers diskutiert. Der Abstand der Wasserstoffatome zweier benachbarter Si-Atome ist kleiner als dessen 2-facher van-der-Waals-Radius. Die Bildung dieser Phase sollte aufgrund dieser sterischen Hinderung energetisch ungünstig erscheinen [KOL04].

12. Der vergleichsweise breite β_3 -Peak bei ca. 450 K stammt wahrscheinlich von vernachlässigbaren Mengen an SiH₃-(Trihydrid)-Spezies auf der Oberfläche [YAT95].

ca. 800 K kann von einer vollständigen Wasserstoffdesorption ausgegangen werden [YAT95].

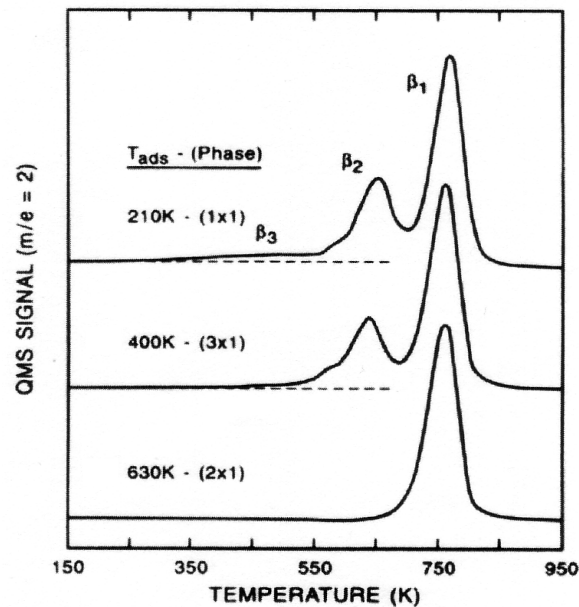


Abbildung 1.11: Thermodesorptionsspektrum der Wasserstoffdesorption von der Si(100)-Oberfläche [YAT91]. Die Aufheizrate betrug 1.7 K s^{-1} .

Die Desorption von molekularem Wasserstoff aus der Si(100)-1x1:2H-Dihydridspezies gehorcht einer Kinetik zweiter Ordnung. STM-Untersuchungen sowie Modellrechnungen legen nahe, dass dies durch Rekombination zweier Wasserstoffatome geschieht, welche an einem identischen Siliziumatom lokalisiert waren. Hierdurch bleiben zwei dangling-bonds an diesem Si-Atom zurück. Durch Diffusion eines Wasserstoffatoms der benachbarten Si-Dihydrid-Spezies wird die Monohydrid-Spezies gebildet. Die Aktivierungsenergie für diesen Prozess liegt bei etwa 190 kJ/mol. Dies entspricht dem β_2 -Peak im TDS-Spektrum [OUR99].

Die Desorption von molekularem Wasserstoff aus der Si(100)-2x1:H-Monohydrid-Struktur gehorcht einer Kinetik erster Ordnung. Diese kann durch eine konzertierte Abspaltung zweier Wasserstoffatome, welche an dem identischen Si-Dimer lokalisiert sind, erklärt werden. Für diesen Prozess konnte die Aktivierungsenergie zu ca. 240 kJ/mol bestimmt werden. Dies kann dem β_1 -Peak im TDS-Spektrum zugeordnet werden [OUR99].

Nasschemische Präparation

Neben der Präparation der Wasserstoff terminierten Oberfläche im UHV kann diese auch nasschemisch durch Behandlung mit einer wässrigen Flusssäurelösung

erfolgen [OUR99]. Letzteres Verfahren besteht durch seine Einfachheit und ist an Luft problemlos durchzuführen. Die an Luft vorhandene natürliche Oxidschicht wird dabei durch die Flusssäurelösung entfernt. Die Reaktion kann vereinfacht durch folgende Bruttogleichung beschrieben werden:



Auch thermisch erzeugte Oxidschichten lassen sich dadurch entfernen. Dieser isotrope Ätzprozess stoppt, sobald das Bulk-Material erreicht ist und hinterläßt eine Wasserstoff terminierte Oberfläche. Während die Struktur der im UHV präparierten, Wasserstoff terminierten Oberfläche mittlerweile gut bekannt ist, scheinen die Vorgänge bei der nasschemischen Präparation nach wie vor nicht eindeutig geklärt. So scheint unklar, in welchem Maße eine Fluorterminierung der Oberfläche stattfindet oder vorhandene Silanolgruppen die Wasserstoffterminierung beeinträchtigen [CER95]. In einer vereinfachten Sichtweise kann davon ausgegangen werden, dass das isotrope Ätzen mittels Flusssäure eine Wasserstoff terminierte Siliziumoberfläche mit geringen Anteilen einer Fluorterminierung hinterläßt [NIW94]. Im anschließenden Spülprozess mit entionisiertem Wasser findet ein Austausch der Si-F-Gruppen gegen Si-H-Gruppen statt und die Wasserstoffterminierung wird komplettiert.

Sowohl die nasschemisch als auch die im UHV erzeugte Wasserstoffterminierung bedingt eine chemische Passivierung der Siliziumoberfläche. In beiden Fällen ist dies auf die Absättigung der dangling bonds mit Wasserstoff zurückzuführen. So wird die Oxidation einer reinen Si(100)-Oberfläche durch molekularen Sauerstoff um den Faktor 10^{10} bis 10^{12} verzögert [MÖN94]. Damit ist die Wasserstoff terminierte Oberfläche bei Raumtemperatur an Luft für einen begrenzten Zeitraum hinreichend stabil [HER01]. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente ist eine Stabilität von einigen Stunden ausreichend.

1.3.4 Anisotropes Ätzen der Wasserstoff terminierten Si(100)-Oberfläche

Während die oxidierte Siliziumoberfläche gegenüber wässriger alkalischer Lösung nahezu inert ist,¹³ kann die Wasserstoff terminierte Siliziumoberfläche in derartigen Lösungen geätzt werden. Dieser selektive Ätzprozess erlaubt es, oxidierte Bereiche auf einer Wasserstoff terminierten Siliziumoberfläche als Ätzmaske zur Strukturierung einzusetzen. Dieses Verfahren stellt die grundlegende Basis für die Mikrostrukturtechnik dar und kam in den vergangenen Jahrzehnten großtechnisch bei der Fertigung von Mi-

13. Die Ätzgeschwindigkeiten unterscheiden sich abhängig von der Temperatur um den Faktor 10^2 bis 10^4 [HIL95].

kroprozessoren zum Einsatz [HIL95].¹⁴ Im einfachsten Falle werden dabei wässrige Lösungen von Alkalihydroxiden verwendet.

Das unter 1.3.3 beschriebene Ätzverfahren für Siliziumoxid mittels Flusssäure ist bezüglich der kristallographischen Ebenen isotrop, d.h., die Ätzgeschwindigkeit ist unabhängig von der Kristallorientierung der Oberfläche. Dagegen findet in wässriger alkalischer Lösung auf der Wasserstoff terminierten Siliziumoberfläche ein anisotroper Ätzprozess statt. Dieser zeichnet sich durch unterschiedliche Ätzgeschwindigkeiten bezüglich der Kristallebenen aus (Abbildung 1.12).

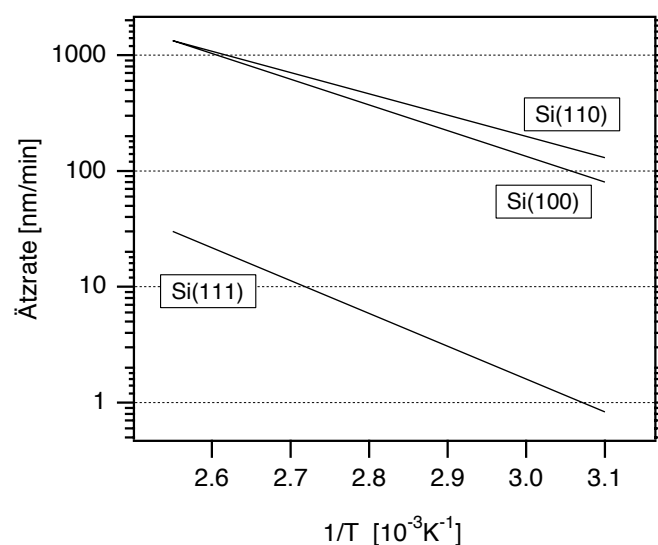
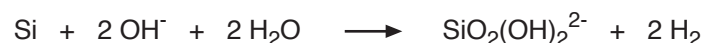


Abbildung 1.12: Ätzrate in Abhängigkeit von der Temperatur und der Kristallorientierung für das anisotrope, alkalische Ätzen der Wasserstoff terminierten Siliziumoberfläche [HIL95].

Beim anisotropen Ätzen in wässriger alkalischer Lösung handelt es sich um eine komplexe Redoxreaktion an der Grenzschicht Lösung/Kristalloberfläche, welche durch folgende Bruttogleichung beschrieben werden kann [SEI90]:



Die Ätzgeschwindigkeit variiert abhängig von der Ausgangsorientierung und der Temperatur um den Faktor 50 bis 500.¹⁵ Dabei zeigen die (100)- und die (110)-Ebene auch bei Raumtemperatur vergleichbare, hohe Ätzgeschwindigkeiten, wohingegen die (111)-Ebene deutlich langsamer geätzt wird. Dies ist in der höheren Packungsdichte

14. In den letzten Jahren wurde dieses Verfahren durch das sogenannte "reactive ion etching" größtenteils in der großtechnischen Fertigung abgelöst.

15. Daneben kann die Dotierung des Kristalls Einfluss nehmen auf die Ätzgeschwindigkeit. Bei p-dotiertem Silizium ist jedoch unterhalb einer Dotierung von $10^{19}/\text{cm}^3$ die Ätzgeschwindigkeit sowie die Selektivität bezüglich der Kristallebenen konstant [HIL95].

der (111)-Ebene sowie einer höheren Anzahl von Bindungen der Oberflächenatome zum Bulk-Material begründet. So wirkt die (111)-Ebene bei kurzen Ätzzeiten und Temperaturen um 300 K als Ätzstopp und verhindert ein laterales Unterätzen der Strukturmaske. Abbildung 1.13 verdeutlicht schematisch den Ätzprozess ausgehend von einer (100)-Oberfläche. Da die (100)-Ebene mit der als Ätzstopp wirkenden (111)-Ebene einen Winkel von 54.7° einschließt, ist es nicht möglich, senkrechte Gräben zu ätzen. Hierfür muss als Ausgangsorientierung die (110)-Ebene gewählt werden, welche mit der (111)-Ebene einen Winkel von 90° einschließt.

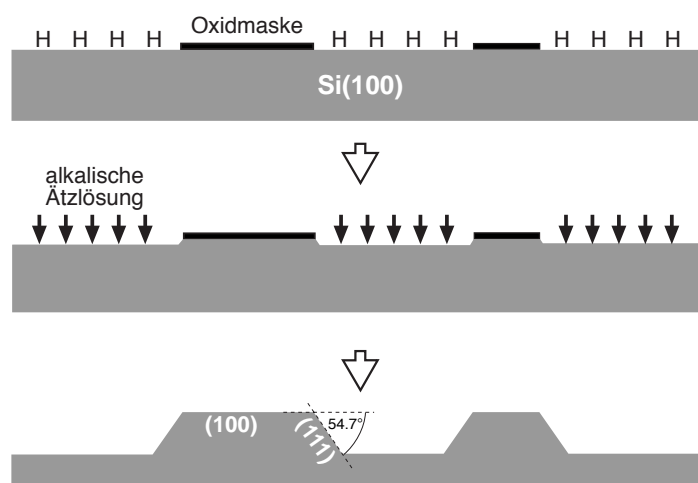


Abbildung 1.13: Schematische Darstellung der Wirkungsweise einer Oxidmaske beim anisotropen Ätzen der Wasserstoff terminierten Si(100)-Oberfläche

Wie Abbildung 1.12 verdeutlicht, können bei Temperaturen um 400 K Ätzraten von einigen Mikrometern pro Minute erreicht werden. Allerdings kommt es dabei neben einem merklichen Ätzen der (111)-Ebene auch zu einem merklichen Angriff einer etwaigen Oxidmaske. Daher ist Siliziumoxid bei großen Ätztiefen als Maske weniger geeignet. Siliziumnitrid zeigt hier eine bemerkenswerte Resistenz und wird bei der Erzeugung von Strukturen mit einigen Mikrometern Tiefe genutzt [SEI90, HIL95].

1.4 Strukturzeugung durch Laser

Seit der Konstruktion des ersten Festkörperlaser im Jahre 1960 haben sich Laser in einer Vielzahl technischer und wissenschaftlicher Anwendungsgebiete etabliert [RUB96]. Die Spanne reicht dabei von klassischen Prozessen wie Schweißen oder Schneiden in der technischen Materialbearbeitung über Molekülspektroskopie bis hin zu medizinischen Anwendungen. Hierfür existieren neben den bereits erwähnten Festkörperlaser die verschiedensten Lasertypen wie z.B. Gaslaser, Farbstofflaser oder

Halbleiterlaser.¹⁶ Letztere finden insbesondere bei optischen Datenträgern auch im alltäglichen Gebrauch Anwendung.

Die breite Spanne an Anwendungsmöglichkeiten resultiert aus den besonderen Eigenschaften des Laserlichtes, die es von einer konventionellen, thermischen Lichtquelle unterscheiden. Laserlicht besitzt eine große zeitliche und räumliche Kohärenz, eine hohe spektrale Energiedichte und ist monochromatisch. Hinsichtlich der Oberflächenbearbeitung erlauben diese Eigenschaften eine sehr gute Fokussierung des Laserstrahls. Mit dieser beugungslimitierten Fokussierung lassen sich auf einer Oberfläche lokal begrenzt extrem hohe Leistungsdichten erzielen, die mit kontinuierlich betriebenen Lasern problemlos mehrere Megawatt pro Quadratzentimeter erreichen können. Mit gepulsten Lasern ist es bei gleichzeitiger Fokussierung möglich, Leistungsdichten von 10^{11} bis 10^{18} W/cm² zu erreichen.

Funktionsweise eines Argon-Ionen-Lasers

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Argon-Ionen-Laser gehört zur Klasse der Edelgasionenlaser. Diese gehören zu den leistungstärksten kontinuierlich betriebenen Laser im sichtbaren Spektralbereich. Wie bei allen Lasern beruht die Lichterzeugung auf der stimulierten Emission innerhalb eines Lasermediums.¹⁷ Das aktive Medium ist in diesem Falle Argon-Gas, in dem eine Plasma-Entladung gezündet wird. Innerhalb des heißen Plasmas kommt es durch Stöße von Argon-Atomen mit den Elektronen zunächst zur Ionisierung und anschließend zur elektronischen Anregung der erzeugten Argon-Ionen. Abbildung 1.14 zeigt ein vereinfachtes Termschema [RUB96]. Die Laseremission erfolgt vom angeregten 4p-Zustand in den 4s-Zustand. Der bei diesem Prozess ausgesandte Photonenstrom wird in einem Resonator verstärkt. Der 4s-Zustand relaxiert nun sehr schnell wieder in den ionischen Grundzustand, wodurch es möglich ist, eine hohe Besetzungsinversion aufrecht zu erhalten. Durch Rekombination können darauf die Argon-Ionen wieder in den atomaren Grundzustand gelangen. Der Laserübergang liefert mehrere

16. Für eine detailliertere Übersicht sei verwiesen auf [BRU89, RUB96].

17. Für grundlegende Erklärungen zum allgemeinen Laserprinzip sei auf Standardlehrwerke verwiesen, wie beispielsweise [ATK02].

Linien im sichtbaren Spektralbereich von 458 nm bis 514 nm. Die stärksten Linien liegen dabei bei 488 und 514 nm mit Anteilen von ca. 25% bzw. 45% der Gesamtintensität.

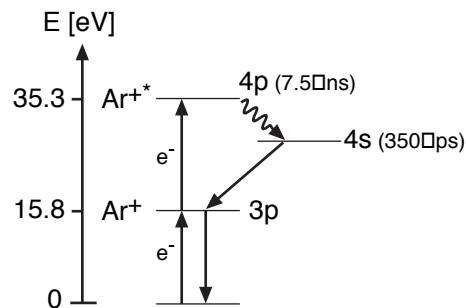


Abbildung 1.14: Vereinfachtes Termschema eines Argon-Ionen-Lasers. In Klammern sind die Lebensdauern der entsprechenden Zustände angegeben.

Fokussierung gaußscher Strahlen

Bedingt durch seine Bauart erlaubt der Laserresonator nur die Verstärkung diskreter transversaler Schwingungsmoden.¹⁸ Hinsichtlich der Fokussierung ist die Grundmode TEM₀₀ (*transversal electromagnetic wave*) von besonderer Bedeutung, da sie den kleinsten Strahlradius und die geringste Divergenz besitzt. Die radiale Verteilung der Leistungsdichte orthogonal zur Strahlrichtung $I(r)$ ist durch eine Gaußverteilung gegeben:

Gleichung 1.1

$$I(r) = I_{\max} \cdot \exp\left(-\frac{2r^2}{w_{2e}^2}\right)$$

18. Eine genaue Beschreibung des Laseraufbaus findet sich z.B. in [BRU89].

Hierbei ist I_{\max} die maximale Leistungsdichte bei $r = 0$. Der Strahlradius w_{2e} sei definiert durch die Stelle $r = w$, an welcher die Leistungsdichte auf $1/e^2$ des Maximalwertes gefallen ist.

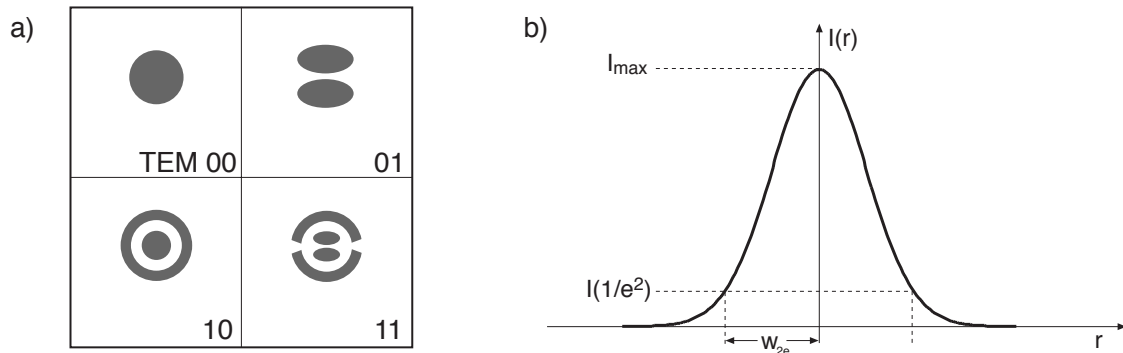


Abbildung 1.15: a) Intensitätsmaxima (grau) verschiedener transversaler Moden TEM_{pl}. Die radiale Modenzahl p bzw. azimuthale Modenzahl l entspricht dabei der Anzahl der Ringe bzw. Striche minimaler Intensität. b) Die Grundmode TEM₀₀ ist durch eine gaußförmige Intensitätsverteilung gekennzeichnet.

Die Fokussierung dieses gaußschen Strahls mit Hilfe einer einfachen Linse ist in Abbildung 1.16 dargestellt. Sie unterscheidet sich von der klassischen Optik dahingehend, dass der Strahl nicht beliebig stark fokussiert werden kann. Es bildet sich eine Strahltaile mit einem beugungslimitierten minimalen Strahldurchmesser d aus. Dieser beugungslimierte Strahldurchmesser ist u. a. abhängig von der verwendeten Wellenlänge λ und der Numerischen Apertur NA der fokussierenden Optik. Kürzere Wellenlängen sowie eine höhere Numerische Apertur der Optik erlauben somit eine höhere

Fokussierung (Gleichung 1.2). NA wiederum ist proportional zum Verhältnis von Durchmesser und Brennweite der Optik.¹⁹

Gleichung 1.2

$$d \propto \frac{\lambda}{NA}$$

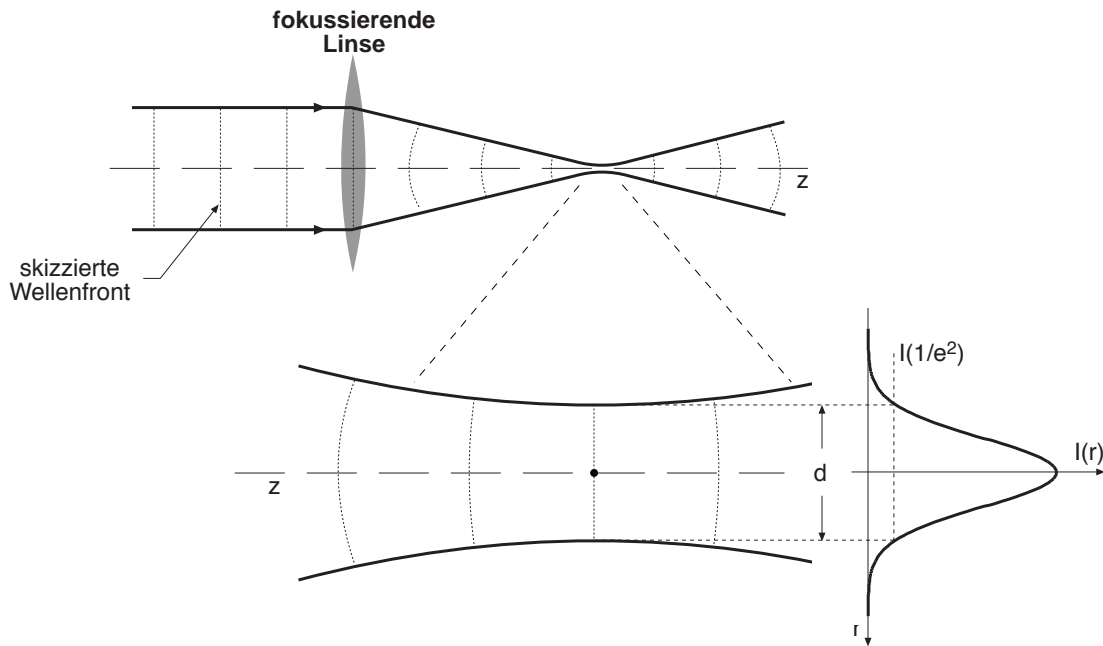


Abbildung 1.16: Strahltaile bei der Fokussierung eines gaußschen Strahls. Dargestellt ist ebenfalls die entsprechende radiale Intensitätsverteilung in der Fokusebene

Bei der Fokussierung gaußscher Strahlen muss die idealisierte Abhängigkeit modifiziert werden. Arbeitet die fokussierende Optik beugungslimitiert, so ergibt sich der minimale Spotdurchmesser d zu:

Gleichung 1.3

$$d = K \cdot \frac{\lambda}{2NA}$$

Der Faktor K ist eine spezifische Konstante des optischen Aufbaus. Er berücksichtigt die Tatsache, dass der beugungslimitierte Strahldurchmesser nicht allein vom Durchmesser des einfallenden Strahls d_0 sondern auch von dessen Verhältnis zum Durchmesser der fokussierenden Optik d_L abhängt. Dies wird durch die sogenannte *truncation ratio* T_r berücksichtigt, welche gewissermaßen die "Ausleuchtung" der Optik be-

19. Die genaue Definition findet sich in Standardlehrbüchern der Optik oder unter [MEL01].

schreibt. Hieraus kann K mit Hilfe der folgenden empirischen Formel errechnet werden [MEL01]:

Gleichung 1.4

$$K(1/e^2) = 1.6449 + \frac{0.6460}{(T_r - 0.2816)^{1.821}} - \frac{0.5320}{(T_r - 0.2816)^{1.891}}$$

Gleichung 1.5

$$T_r = \frac{d_0}{d_L}$$

Mit größer werdendem T_r geht im Bereich zwischen null und eins zunächst eine rapide Verkleinerung von K und damit nach Gleichung 1.4 bzw. Gleichung 1.3 auch ein kleinerer Spotdurchmesser einher. Eine Vergrößerung von T_r über eins hinaus bringt jedoch nur noch eine unwesentliche Verkleinerung des Spotdurchmessers mit sich, oberhalb von $T_r = 2$ ist K praktisch konstant (s. Anhang 5.6). Darüber hinaus bedeutet $T_r > 1$, dass der einfallende Strahl größer als der Durchmesser der verwendeten Optik ist. Damit verbunden ist ein entsprechend hoher Intensitätsverlust. Dieser beträgt beispielsweise bei $T_r = 2$ schon 60% der Gesamtintensität, bei lediglich geringfügiger Verkleinerung des Spotdurchmessers. Als Kompromiss zwischen Spotdurchmesser und akzeptablem Intensitätsverlust hat sich daher ein T_r von eins als günstig erwiesen, d.h. der Durchmesser des einfallenden Strahls entspricht dem Durchmesser der verwendeten Optik. In der Regel macht dies die Aufweitung des einfallenden Laserstrahls mit Hilfe eines sogenannten *beam-expanders* nötig.

Die Fokustiefe z_f beschreibt definitionsgemäß den Bereich, in welchem der Spotdurchmesser um maximal 5% variiert [STE03].

Gleichung 1.6

$$z_f = 1.28 \frac{\lambda}{NA^2}$$

Die Fokustiefe nimmt linear mit der verwendeten Wellenlänge ab. Daneben nimmt sie quadratisch mit steigender Numerischen Apertur ab. So kann durch Verwendung einer Optik mit einer vergleichsweise hohen Numerischen Apertur zwar ein verkleinerter Spotdurchmesser erzielt werden, jedoch bei deutlich reduzierter Fokustiefe

In der Praxis tritt ein weiterer Effekt auf, der zu einer Vergrößerung des beugungslimitierten Spotdurchmessers und der berechneten Fokustiefe führt (Gleichung 1.7, Gleichung 1.8). So besitzt der theoretisch perfekt kollimierte Gaußstrahl der Mode TEM_{00} in der Realität immer eine geringe Divergenz, beispielsweise durch das An-

schwingen höherer transversaler Moden. Die Divergenz wird bei der Berechnung durch die sogenannten Beugungsmaßzahl M^2 berücksichtigt. Diese muss durch Messung des Divergenzwinkels für jeden Laser individuell bestimmt werden. Eine detaillierte Beschreibung dieses Phänomens soll an dieser Stelle nicht erfolgen.²⁰ Für eine Divergenz von Null beträgt der M^2 -Faktor eins. Argon-Ionen-Laser besitzen im allgemeinen M^2 -Faktoren zwischen 1.1 und 1.3 [MEL01].

Gleichung 1.7

$$d = K \cdot M^2 \cdot \frac{\lambda}{2NA}$$

Gleichung 1.8

$$z_f = 1.28 \cdot M^2 \cdot \frac{\lambda}{NA^2}$$

Wellenlängenselektion durch akusto-optische Filter

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Argon-Ionen-Laser emittiert verschiedene diskrete Wellenlängen im sichtbaren Bereich. In einem sogenannten akusto-optischen Filter (*AOTF / acousto optic tunable filter*) wird der gleichnamige akusto-optische Effekt zur Wellenlängenselektion genutzt [RUB96]. Der akusto-optische Effekt beschreibt die Beugung von Lichtstrahlen beim Durchgang durch ein doppelbrechendes, transparentes Medium bei gleichzeitiger Anwesenheit einer stehenden Schallwelle. In der Praxis wird hierfür mit Hilfe eines Piezokristalls eine hochfrequente, akustische Welle in einem doppelbrechenden Kristall erzeugt, wodurch es zu periodischen Dichteschwankungen im Kristallgitter kommt. Mit diesen Dichteveränderungen ändert sich entsprechend der lokale Brechungsindex des Kristalls für eine durchtretende Lichtwelle. Entsprechend der Bragg-Bedingung gilt für den Beugungswinkel θ einer einlaufenden Lichtwelle der Wellenlänge λ Gleichung 1.9. Dabei beschreibt λ_s die Wellenlänge der stehenden Schallwelle und n die Beugungsordnung.²¹

Gleichung 1.9

$$n\lambda = 2 \sin\theta \cdot \lambda_s$$

Wie in Abbildung 1.17 dargestellt, wird bei Beugung erster Ordnung die Lichtwelle entsprechender Wellenlänge um den Winkel 2θ von der Einfallsrichtung abgelenkt. Je

20. Detaillierte Informationen zur Definition von M^2 findet sich unter [EIC03].

21. Es werden nur die Beugungen nullter und erster Ordnung berücksichtigt ($n=0$, $n=1$).

nach gewählter Erregerfrequenz der Schallwelle erfolgt somit eine Selektion der Lichtwellenlängen.

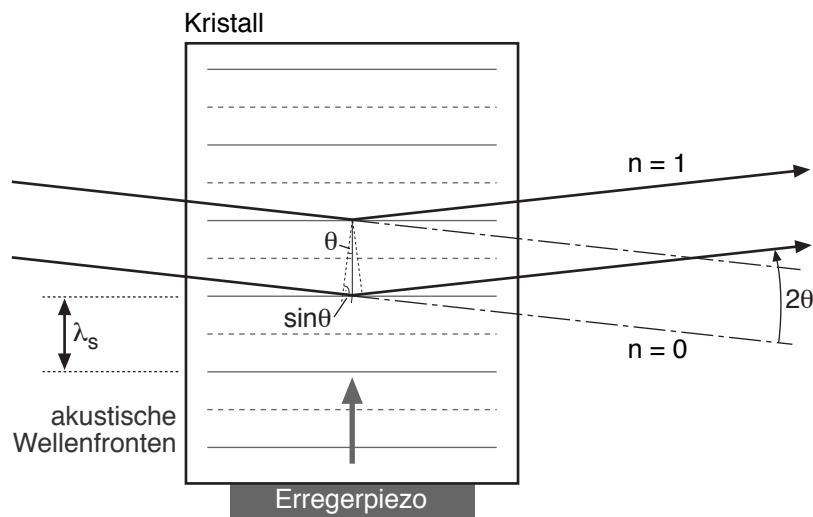


Abbildung 1.17: Schematische Darstellung des akusto-optischen Effekts.

Für die Selektion im sichtbaren Wellenlängenbereich kommen typischerweise Quarzkristalle oder TeO_2 -Kristalle zum Einsatz. Die erzeugten Schallwellen besitzen dabei abhängig vom Kristallmaterial und der gewünschten Lichtwellenlänge Frequenzen im Bereich von 50 - 150 MHz. Der Vorteil eines AOTF verglichen mit herkömmlichen Filtern liegt in den kurzen Schaltzeiten von wenigen Mikrosekunden und der Möglichkeit, verschiedene diskrete Wellenlängen gleichzeitig zu modulieren.

1.5 Charakterisierung von Oberflächen mittels Rasterkraftmikroskopie

Seit den Arbeiten von Binnig im Jahre 1986 hat sich die Rasterkraftmikroskopie (AFM, *atomic force microscopy*) zu einer Standardmethode der Oberflächencharakterisierung entwickelt [BIN86]. Das Spektrum reicht dabei von der Charakterisierung von Halbleiterstrukturen und mikromechanischen Bauelementen bis zur Abbildung molekularer und atomarer Strukturen oder auch einzelner Makromoleküle in biologischen Systemen [HAN94]. Dabei wurde eine Vielzahl von Messmodi entwickelt, um die unterschiedlichen Anforderungen zu erfüllen. Im Folgenden seien das generelle Funktionsprinzip eines Rasterkraftmikroskops und die im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kommenden Messmodi näher erläutert.²²

Bei der Rasterkraftmikroskopie werden die Kraftwechselwirkungen zwischen einer Messspitze und der Probenoberfläche gemessen. Bei der eng verwandten Rastertunnel-

22. Die folgenden Beschreibungen der grundlegenden Funktionsweise sowie der Standardmessmodi der Rasterkraftmikroskopie basieren maßgeblich auf [SPM01], [FRA99] sowie persönlicher Korrespondenz mit Herrn S. Franzka, Universität Duisburg-Essen.

mikroskopie, bei welcher der Tunnelstrom zwischen Spitze und Oberfläche registriert wird, ist eine elektrische Leitfähigkeit der Probe notwendig. Mit der Rasterkraftmikroskopie können dagegen auch elektrische Isolatoren vermessen werden. Daher eignet sich die Rasterkraftmikroskopie zur Charakterisierung elektrisch nicht leitender organischer Monoschichten aus langkettigen aliphatischen Molekülen auf oxidischen Substraten, wie beispielsweise der hier zu charakterisierenden ODS-Monoschichten. Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie können Strukturen auf einer Fläche von einigen $100 \mu\text{m}^2$ bei gleichzeitiger lateraler und vertikaler Auflösung im Subnanometerbereich abgebildet werden.²³ Durch diese Fähigkeit stellt die Rasterkraftmikroskopie eine ideale Methode zur Charakterisierung strukturierter, organischer Monoschichten dar.

1.5.1 Allgemeines Funktionsprinzip

Wie bei allen Rastersondentechniken erfolgt auch bei der Rasterkraftmikroskopie der Bildaufbau durch ein zeilenweises Abtasten der zu untersuchenden Oberfläche durch eine Messspitze. Abbildung 1.18 zeigt schematisch den allgemeinen Aufbau eines Rasterkraftmikroskopes.

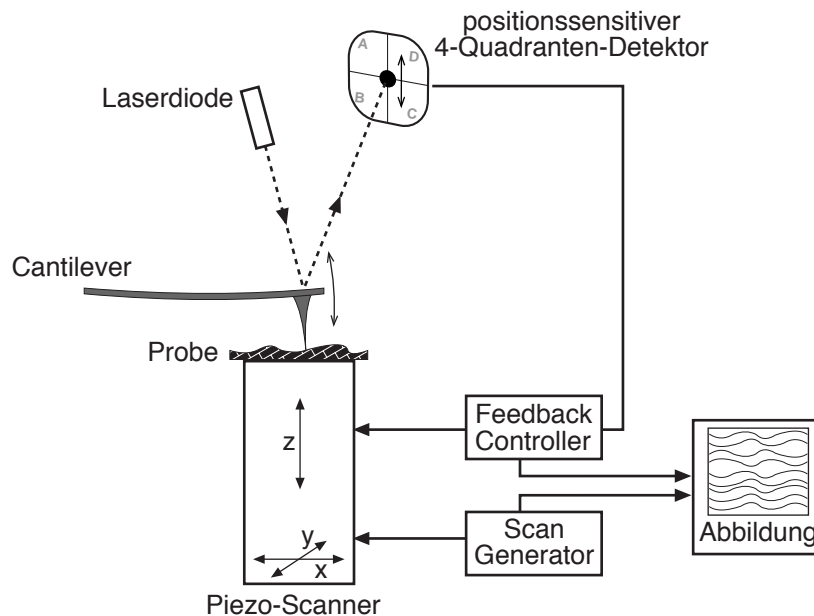


Abbildung 1.18: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops (AFM)

Die zu vermessende Probe wird mit Hilfe eines Piezokristalls relativ zur Spitze in x- und y-Richtung bewegt. Die Messspitze selbst sitzt auf einem Federbalken, dem sogenannten Cantilever. Spitze und Cantilever werden mikrostrukturtechnisch hergestellt

23. Die laterale Auflösung wird in der Praxis durch mehrere Faktoren limitiert. In der Regel liegt sie bei einigen 10 Nanometern. Siehe hierzu auch Kapitel 2.4.

und bestehen in der Regel aus Silizium oder Siliziumnitrid.²⁴ Typischerweise besitzt die Spitze eine Länge von einigen Mikrometern und im Idealfall einen Spitzenradius von einigen Nanometern. Der Cantilever ist ca. 200 μm lang. Je nach Anwendung reichen die Federkonstanten von 0.01 bis 20 N/m. Kommt es bei Annäherung der Spitze an die Oberfläche zu einer Kraft-Wechselwirkung, so findet eine Auslenkung des Cantilevers statt. Um diese Auslenkung zu registrieren, wird auf die Rückseite des Cantilevers ein Laserstrahl gelenkt, dessen Reflektion auf eine positionssensitive Photodiode trifft. Auf diese Weise können selbst kleinste Auslenkungen des Cantilevers gemessen werden.

Wird während des zeilenweisen Scanvorgangs der Abstand und somit auch die Kraft zwischen Spitze und Probe konstant gehalten, entspricht dies dem *Constant-force Mode*. Zur Topographieabbildung wird hierbei die z-Auslenkung des Piezos genutzt.²⁵ Diese Methode wird standardmäßig insbesondere bei größeren Scanbereichen angewandt. Andernfalls könnte es durch Topographieunterschiede von mehreren Mikrometern zur Beschädigung der Messspitze kommen. Wird der Abstand zwischen Spitze und Probe nicht über den Piezo nachgeregelt, so entspricht dies dem *Constant-height Mode*. In diesem Fall wird über die Auslenkung des Cantilevers direkt die Kraft zwischen Spitze und Probenoberfläche gemessen. Dieser Modus wird in der Regel nur für das Vermessen von Kraft-Wechselwirkungen auf kleinen lateralen Abmessungen benutzt.

1.5.2 Contact und Non-contact Mode

In Abbildung 1.19 ist die Abstandsabhängigkeit der zwischen Spitze und Probe wirkenden Kräfte in Form eines vereinfachten Lennard-Jones-Potentials dargestellt. Die Kräfte können sowohl repulsiver als auch attraktiver Natur sein. Entsprechend dieser Einteilung wird zwischen dem sogenannten Contact- und Non-contact-Bereich unterschieden. Befindet sich die Messspitze im Contact-Bereich so wirken maßgeblich kurzreichweitige, repulsive Kräfte, welche durch die Abstossung der Elektronenhüllen von Oberflächenatomen und Atomen der Messspitze herrühren. Dies ist bei Abständen in der Größenordnung weniger Ångström der Fall, was als direkter Kontakt zwischen Messspitze und Probenoberfläche aufgefasst werden kann. Daneben können attraktive, hydrostatische Kräfte wirken, welche durch den an Luft vorhandenen Wassermeniskus zwischen Spitze und Probe hervorgerufen werden. Vergrößert sich der Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche, so wirken langreichweitige, attraktive Kräfte. Hierbei handelt es sich maßgeblich um van-der-Waals-Kräfte. Da der Abstand hierbei

24. Daneben existiert eine Fülle von beschichteten Spitzen für spezielle Anwendungen wie beispielsweise Magnetkraftmessungen (MFM, *magnetic force microscopy*).

25. Dies gilt für homogene Oberflächen. Bei heterogenen Oberflächen muss die Auslenkung des Cantilevers nicht unbedingt der Oberflächentopographie entsprechen (s. Kap. 1.5.3).

durchaus einige zehn Nanometer betragen kann, wird dies allgemein als Non-contact-Bereich bezeichnet.

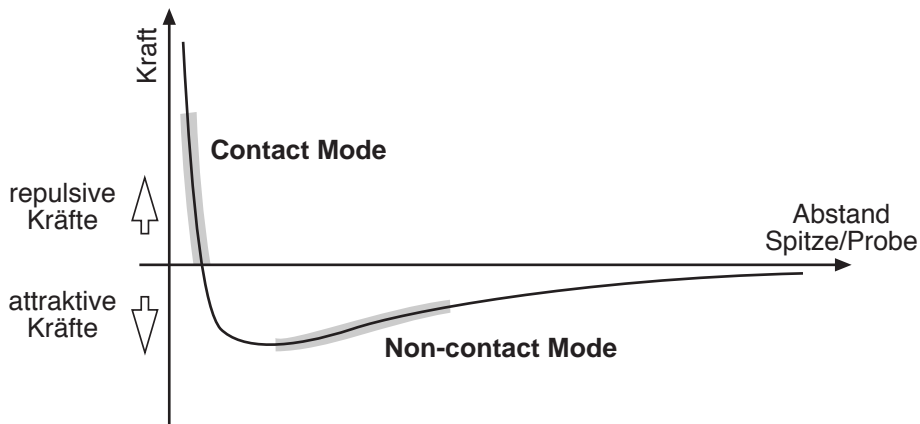


Abbildung 1.19: Darstellung des Verlaufs der zwischen Messspitze und Probenoberfläche interagierenden Kräfte

Bei Messungen im Contact Mode wirken zwischen Messspitze und Probenoberfläche typischerweise Kräfte in der Größenordnung von 10^{-7} bis 10^{-8} N. Die starke Abstandsabhängigkeit dieser repulsiven Kräfte macht ihre Detektion verhältnismäßig einfach und erlaubt eine vertikale Auflösung im Subångstrombereich. Ebenso ist hierdurch im allgemeinen eine hohe Ortsauflösung zu erzielen, die in Einzelfällen auch Topographieabbildungen auf atomarer Ebene erlaubt. Der direkte Kontakt zwischen Spitze und Probenoberfläche kann jedoch zur Beschädigung von Spitze und/oder Probe führen. Im Non-contact Mode wird dies durch den größeren Abstand zwischen Spitze und Probe weitgehend vermieden, was das Vermessen empfindlicher Probenoberflächen erleichtert. Die bei Messungen im Non-contact Mode wirkenden attraktiven Kräfte können mit 10^{-10} bis 10^{-12} N um einige Größenordnungen kleiner sein. Dabei nimmt das laterale Auflösungsvermögen jedoch aufgrund der geringen Abstandsabhängigkeit der interagierenden Kräfte ab. Zur Detektion der Auslenkung wird hierbei der Cantilever knapp oberhalb seiner Resonanzfrequenz in eine Biegeschwingung versetzt und die Schwingungsamplitude gemessen. Typische Anregungsfrequenzen liegen zwischen 100 und 300 kHz. Durch die zwischen Messspitze und Probe wirkenden Kräfte erfährt der Cantilever eine zusätzliche Dämpfung, was sich in einer Reduzierung der Schwingungsamplitude bei gegebener Frequenz äußert (Abbildung 1.20). Diese Veränderung

ist das eigentliche Messsignal, aus dem das Topographieabbild erzeugt wird. Auf diese Weise können selbst Kräfte im Pikonewton-Bereich detektiert werden.

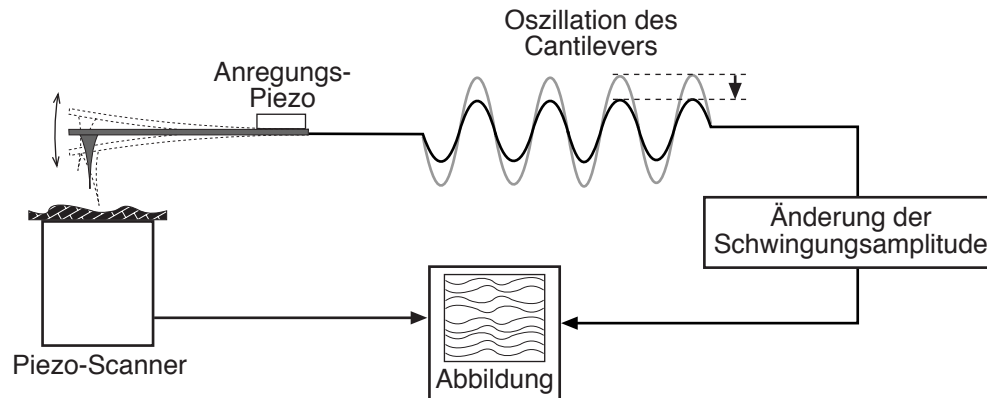


Abbildung 1.20: Messprinzip des Non-contact Mode: Die Dämpfung der Cantileveroszillation wird zur Topographieabbildung genutzt.

Der sogenannte *Tapping Mode* stellt eine Variante des Non-contact Modes dar. Auch hier wird die Amplitudenänderung des oszillierenden Cantilevers für die Topographieabbildung genutzt. Die Anregungsfrequenz des Cantilevers wird im Unterschied zum Non-contact Mode jedoch so gewählt, dass sie knapp unterhalb seiner Resonanzfrequenz liegt. Durch die bei Annäherung an die Probe einsetzende Dämpfung erhöht sich die Schwingungsamplitude des Cantilevers. Auf diese Weise erfolgt periodisch ein kurzfristiger Kontakt zwischen Spitze und Probenoberfläche. Die Spitze "tappt" gewissermaßen über die Oberfläche. Hierdurch werden insbesondere laterale Kräfte weitgehend vermieden und die Beschädigung der Probenoberfläche minimiert. Durch den kurzfristigen Probenkontakt wird der Tapping Mode häufig als Übergang zwischen Contact und Non-contact Mode aufgefasst. Ob Messungen im Contact, Non-contact oder Tapping Mode durchgeführt werden, muss individuell nach Beschaffenheit der Probenoberfläche entschieden werden.

1.5.3 Abbildung von Materialkontrasten

Bei Messungen im Contact Mode erfährt der Cantilever nicht nur eine Auslenkung entlang seiner Längsachse, es kann gleichzeitig zu einer lateralen Torsion kommen (Abbildung 1.21) [FRA99]. Die laterale Torsion tritt maßgeblich auf, wenn der Scan senkrecht zur Längsachse des Cantilevers ausgeführt wird (sog. Normalmode). Wird er parallel der Cantileverlängsachse durchgeführt (Parallelmode), so tritt sogenanntes

“bending” auf. An dieser Stelle soll lediglich die im Rahmen dieser Arbeit standardmäßig angewandte Normalmode besprochen werden.²⁶

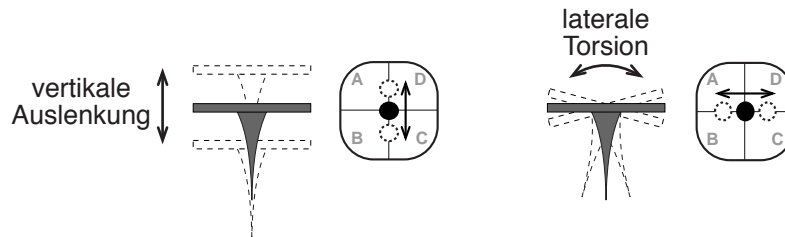


Abbildung 1.21: Schematische Darstellung der Auslenkungsmodi des Cantilevers. Zugeordnet ist die Verschiebung des reflektierten Laserspots auf dem 4-Quadranten Photodetektor .

Die laterale Torsion kann durch eine Änderung der Adhäsions- und Reibungskräfte bei Variation des Oberflächenmaterials (Abbildung 1.22 a) hervorgerufen werden. Dies wird bei der sogenannten *lateral force microscopy* (LFM) gemessen, um Unterschiede in den Materialeigenschaften darzustellen. Die unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberflächen erzeugen einen materialspezifischen Reibungskontrast. Beispielsweise lassen sich hydrophobe von hydrophilen Oberflächenbereichen getrennt abbilden, ohne dass ein Topographieunterschied vorhanden sein muss. Da ein Topographieunterschied immer auch die Torsion des Cantilevers beeinflusst (Abbildung 1.22 b), ist für eine sinnvolle Interpretation der Messdaten die simultane Aufnahme von Topographie- und LFM-Signal notwendig.

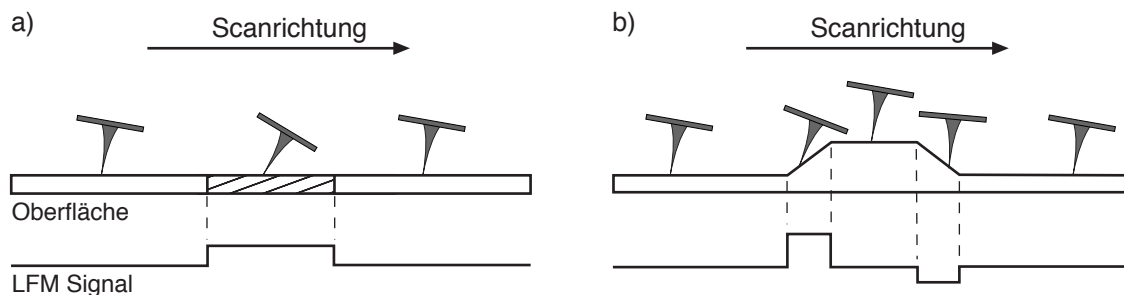


Abbildung 1.22: Darstellung der resultierenden LFM-Signale hervorgerufen durch unterschiedliches Oberflächenmaterial (a) und Topographieunterschied (b)

Problematisch bei der Interpretation derartiger Abbildungen ist, dass das LFM-Signal leicht zu einer Verfälschung des Topographiesignals führen kann. Dies ist darin begründet, dass der Cantilever bauartbedingt keine reine laterale Torsion ausführen kann. Da das der Messspitze abgewandte Ende des Cantilevers fixiert ist, kommt es zu einer “Verwindung”. Damit ändert sich nicht nur die laterale Position des reflektierten Laser-

26. Für eine umfassende Beschreibung beider Modi sei verwiesen auf [FRA99].

spot, sondern ebenfalls die vertikale Position, so dass ein zusätzlicher Beitrag zum tatsächlichen Topographiesignal entsteht. Dieser Beitrag kann sich in einer leichten Verfälschung der Höheninformation bis hin zu einer kompletten Topographieumkehr äußern. Bei starken Reibungskontrasten erschwert dies eine quantitative Höhenauswertung anhand des Topographiesignals. Werden während des Scanvorgangs das LFM- und das Topographiesignal sowohl in Hin- als auch in Rückrichtung gemessen, so ist eine Abschätzung des LFM-Anteils möglich. Das LFM-Signal erfährt dabei eine Kontrastumkehr, das Topographiesignal sollte in beide Scanrichtungen nahezu identisch sein. Eine genaue Beurteilung dieses Phänomens muss für jede Probe individuell anhand eines Vergleichs der einzelnen Messsignale erfolgen.

Das Analogon zu LFM-Messungen im Contact Mode stellt im Non-contact Mode das sogenannte *Phase-Imaging* dar. Auch hier werden materialspezifische Wechselwirkungen detektiert. Aufgrund des größeren Abstands zwischen Messspitze und Probenoberfläche kommt es hier jedoch nicht zu einer Torsion des Cantilevers. Vielmehr wird der Materialkontrast aus der Phaseninformation der Cantileverschwingung abgeleitet. Wie Abbildung 1.23 verdeutlicht, kommt es während einer Messung nicht nur zu einer Veränderung der Schwingungsamplitude, sondern auch zu einer Phasenverschiebung zwischen der Erregerschwingung des Cantileverpiezos und der gemessenen Cantileveroszillation. Diese Phasenverschiebung ist abhängig von den zwischen Spitze und Probenoberfläche interagierenden Kräften und damit letztendlich von den Materialeigenschaften. Das Phase-Imaging erlaubt somit Materialkontraste von Oberflächen zu erhalten, die im Non-contact Mode gemessen werden.

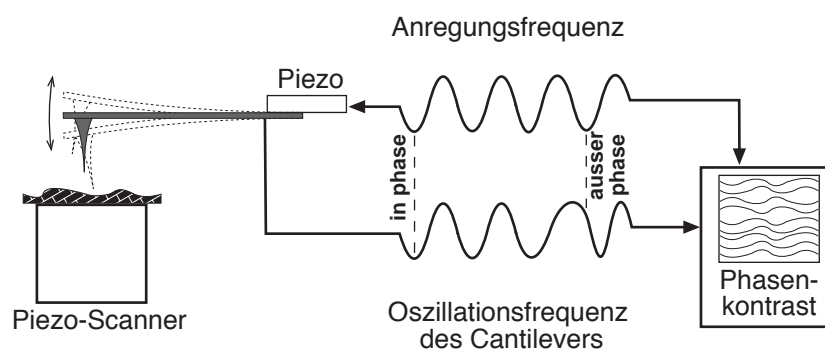


Abbildung 1.23: Schematische Darstellung des *Phase-Imaging* AFM

Bei der Interpretation von Phasen- und Topographiesignal muss ebenso wie bei LFM-Messungen im Contact Mode die gegenseitige Einflussnahme beider Signale beachtet werden. Die Phasenverschiebung kann eine zusätzliche Amplitudenänderung

verursachen, welche als Topographieänderung fehlinterpretiert werden kann. Diese Einflüsse müssen auch hier individuell beurteilt werden.

2 Experimenteller Aufbau

Das folgende Kapitel beschreibt den zur Laserstrukturierung benutzten optischen Aufbau sowie die wichtigsten Strahlcharakteristika. Ebenso erfolgt eine detaillierte Beschreibung der nasschemischen Präparation der ODS-Monoschichten sowie der beiden zur Charakterisierung verwendeten Rasterkraftmikroskope.

2.1 Aufbau der Laserstrukturierung

Abbildung 2.1 zeigt den Versuchsaufbau der Laserstrukturierung. Der Laserstrahl selektierter Wellenlänge wird aufgeweitet und mit Hilfe eines Objektivs direkt auf die Probenoberfläche fokussiert. Dabei wird die Probe relativ zum Strahl bewegt, so dass mit dem fokussierten Laserspot direkt auf der Probenoberfläche "geschrieben" werden kann.

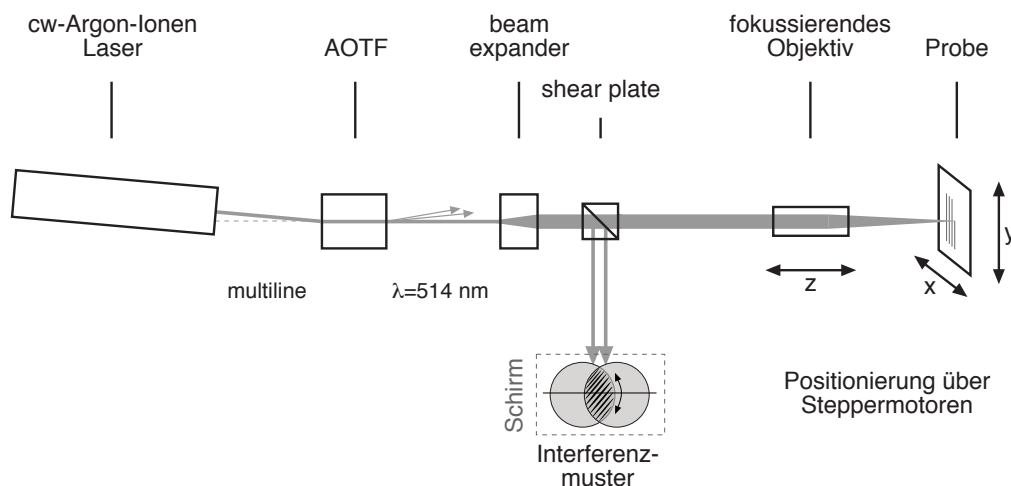


Abbildung 2.1: Versuchsaufbau zur Laserstrukturierung

Als Laserquelle kam ein cw-Argon-Ionen Laser zum Einsatz (Innova 300-C, Firma Coherent). Dieser besitzt eine Maximalleistung von 10 W (multiline), welche hauptsächlich im sichtbaren Spektralbereich emittiert wird. Für die Strukturierung der Substrate wurde Licht der Wellenlänge 514 nm genutzt. Dies ist die intensivste Emission des Argon-Ionen Lasers. Die Wellenlängenselektion fand mit Hilfe eines temperaturstabilisierten akusto-optischen Filters (Modell AOTF.nc, Firma AA Opto-Electronic) statt (s. Kap. 1.4). Dieser besteht aus einem TeO_2 -Kristall, welcher mit einer Erregerfrequenz von 120.5 MHz betrieben wurde. Über eine externe Spannungsquelle (0 - 10 V) konnte die Intensität der ausgewählten Linie stufenlos variiert werden.

Der selektierte Strahl wird anschließend mit Hilfe eines galileischen beam-expander aufgeweitet. Zur Fokussierung des aufgeweiteten Laserstrahls wurden konventionel-

le Transmissions-Mikroskopobjektive verwendet (s. Kap. 2.2). Das fokussierende Objektiv sowie die Probe sind auf Steppermotoren montiert. Die Steppermotoren (Modell MT-65, Firma Micos) besitzen einen maximalen Fahrweg von 25 mm bei einer Schrittweite von 100 nm. Die Maximalgeschwindigkeit beträgt 25 mm/s. Die Probe kann dabei mit Hilfe der Steppermotoren in x- und y-Richtung bewegt werden. Daneben kann die Probe mittels zweier Mikrometerschrauben sowohl in x- als auch in y-Richtung verkippt werden. Die exakte Positionierung der Probenoberfläche in die Fokusebene gelingt durch die Bewegung des Objektivs in z-Richtung. Der Controller der Steppermotoren wurde mit Hilfe der dazugehörigen Positionierungssoftware *WinPos* und eines handelsüblichen PC gesteuert. Über die Software erfolgte ebenfalls die Implementierung des AOTF in das Steuerungsprogramm der Steppermotoren. Der AOTF wurde dazu über eine I/O-Karte extern gesteuert und mit den Steppermotoren synchronisiert.

Der gesamte Versuchsaufbau befand sich zur Schwingungsdämpfung auf einer 300 kg schweren Marmorplatte, welche auf sechs luftgedämpften Kissen auflag. Diese wiederum waren auf einem Stahlgerüst montiert, welches direkt auf dem Laborboden stand. Hierdurch wurde der Versuchsaufbau für die Strukturierung hinreichend von externen Schwingungen entkoppelt. Als problematisch haben sich jedoch interne Schwingungen des Versuchsaufbaus erwiesen, welche durch das Kühlwasser der Laserröhre hervorgerufen wurden. Diese Schwingungen lagen in der Größenordnung von einigen Mikrometern und konnten durch die Lagerung des Lasers auf Schaumstoffkissen minimiert werden. Es gelang jedoch nicht, sie gänzlich zu beseitigen. Insbesondere bei großflächigen AFM-Aufnahmen können sich diese Schwingungen daher zum Teil in der Linienstruktur zeigen.

Verwendete beam-expander

Abhängig vom Eingangsdurchmesser des verwendeten Objektivs kamen ein 4-fach beam-expander, bestehend aus einer plan-konkaven Streulinse und einer plan-konvexen Sammellinse, bzw. ein 2.6-fach beam-expander, bestehend aus einer plan-konkaven Streulinse und einer bi-konvexen Sammellinse, zum Einsatz (Firma Linos, Breitband-Antireflex beschichtet). Der entsprechende Aufbau sowie die verwendeten Brennweiten der Linsen können Abbildung 2.2 entnommen werden. Es kann gezeigt

werden, dass für diese Linsenordnung mit entsprechender Strahlaufweitung sphärische Aberrationen minimiert werden können [MEL01].²⁷

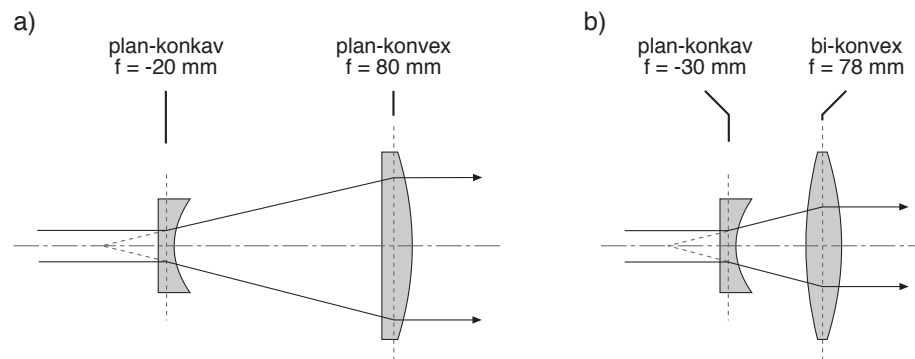


Abbildung 2.2: Aufbau des 4-fach (a) bzw. 2.6-fach (b) beam-expanders mit idealisiertem Strahldurchgang

Der Abstand beider Linsen konnte über eine Mikrometerschraube justiert werden. Die Kontrolle der Linsenposition erfolgte mit Hilfe einer sogenannten *shear plate*. Der kollimierte Laserstrahl erzeugt beim Durchgang durch diese *shear plate* (Firma Melles-Griot) auf einem Schirm ein Interferenzmuster. Dieses erlaubt eine für die Strukturierung hinreichend genaue Positionierung der Linsen auf ca. $\pm 50 \mu\text{m}$. Messungen des Spotdurchmessers in Abhängigkeit von der Linsenposition haben gezeigt, dass eine Dejustage des beam-expanders um $\pm 50 \mu\text{m}$ keinen signifikanten Unterschied in der Spotgröße bewirkt. Zur Strukturierung wurde die *shear plate* nach erfolgter Justage aus dem Strahlengang entfernt.

2.2 Strahlcharakteristika und Fokussierungsqualität

Die Messung der Spotgröße des fokussierten Strahls erfolgte nach der sogenannten *knife-edge* Methode. Hierbei wird eine bewegliche Blende mit definierter Geschwindigkeit orthogonal in den fokussierten Strahl gefahren und verdeckt diesen immer mehr. Die synchrone Aufzeichnung des Intensitätsabfalls des Lichts mit einem dahinterliegenden Sensor ermöglicht dann die Berechnung der Spotgröße.

Für die Messung wurde an einem Steppermotor anstelle des Probenhalters eine Edelstahlblende (Stärke der Messkante ca. $2 \mu\text{m}$) montiert, welche typischerweise mit einer Geschwindigkeit von $0.5 \mu\text{m/s}$ durch den fokussierten Spot gefahren wurde. Die Intensitätsmessung erfolgte einige Millimeter hinter der Fokusebene an dem dann wieder

27. Chromatische Aberrationen sind bei Verwendung monochromatischen Lichtes von vornherein ausgeschlossen.

aufgeweiteten Strahl.²⁸ Für die Erstellung eines Strahlprofils wurden Messungen an verschiedenen z-Positionen in der Nähe der Fokusebene durchgeführt.

Für Intensitätsmessungen kamen zwei verschiedene Sensorköpfe zum Einsatz. Ein Halbleitersensor (LM-2 VIS, Firma Coherent) und ein pyroelektrischer Sensor (LM-10, Firma Coherent). Der Halbleitersensor konnte im Messbereich 0 - 300 mW mit einer Messgenauigkeit von $\pm 5\%$ eingesetzt werden, der pyroelektrische Sensor ermöglichte das Messen von Laserleistungen bis 10 W mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$. Die Wahl des Sensorkopfes wurde individuell nach der zu erwartenden Laserleistung und Spotgröße entschieden. Beide Sensorköpfe wurden mit einem digitalen Powermeter (Fieldmaster GS, Firma Coherent) ausgelesen.

Zum Vergleich erfolgte die Bestimmung der Spotgröße mit einem kommerziellen Profilmessgerät (Modell beam master, Firma Coherent). Das Gerät arbeitet ebenfalls auf Basis der knife-edge Technik. Die Blende wird in diesem Fall über eine rotierende Trommel bewegt und die Intensitätsmessung erfolgt orts aufgelöst über ein CCD-Array. Hierdurch gelingt es, die Spotgröße sowie die Intensitätsverteilung in einem Messvorgang zu bestimmen.

Die Messgenauigkeit beider Methoden zur Bestimmung der Spotgröße in der hier vorliegenden Größenordnung kann nur abgeschätzt werden. Mit Hilfe des beam masters können Spotgrößen $\geq 3 \mu\text{m}$ mit einer Genauigkeit von $\pm 0.1 \mu\text{m}$ bestimmt werden. Unterhalb von $3 \mu\text{m}$ ist die Messung der Spotgröße möglich, die Genauigkeit jedoch nicht zertifiziert. Die Vermessung mit Hilfe der Edelstahlblende ist insbesondere durch die Anzahl der aufgenommenen Messwerte limitiert. Bei einer Messfrequenz von 2 Hz und einer Fahrgeschwindigkeit von $0.5 \mu\text{m/s}$ kann eine Auflösung von $0.25 \mu\text{m}$ nicht unterschritten werden. Daneben wirkt abhängig von der Fokustiefe die Kantenstärke der verwendeten Blende limitierend. Auch erhöhen etwaige Schwingungen des Laseraufbaus während des Messvorgangs den gemessenen Spotdurchmesser und verringern die Auflösung. Dies trifft auf die Verwendung des beam masters ebenso zu.

Die relativen Abweichungen beider Methoden bei der gemessenen Spotgröße betrugen ca. 10%. Vor dem Hintergrund der beschriebenen Fehlerabschätzung liegen diese Abweichungen sicherlich im Rahmen der Messtoleranz. Eine explizite Auflistung der einzelnen Messungen soll daher im Weiteren nicht erfolgen.

28. Eine direkte Messung in der Fokusebene ist nicht möglich, da die dort erreichten hohen Leistungsdichten von $10^6 - 10^7 \text{ W/cm}^2$ zur Zerstörung des Sensors führen würden.

2.2.1 Eigenschaften des unfokussierten Strahls

Der unfokussierte Laserstrahl besaß nach der Wellenlängenselektion durch den AOTF einen Durchmesser von 1.67 mm. Wie das in Abbildung 2.3 dargestellte Intensitätsprofil zeigt, ist die Intensitätsverteilung innerhalb des Strahls nahezu gaußförmig. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die transversale Grundmode TEM_{00} dominiert (s. Kap. 1.4). Eine experimentelle Bestimmung der Beugungsmaßzahl M^2 zur Beurteilung der Divergenz war nicht möglich. Für die unter 2.2.2 durchgeführten Berechnungen des beugungslimitierten Spotdurchmessers und der Fokustiefe wurde daher ein durchschnittlicher M^2 -Wert von 1.2 verwendet [EIC03].

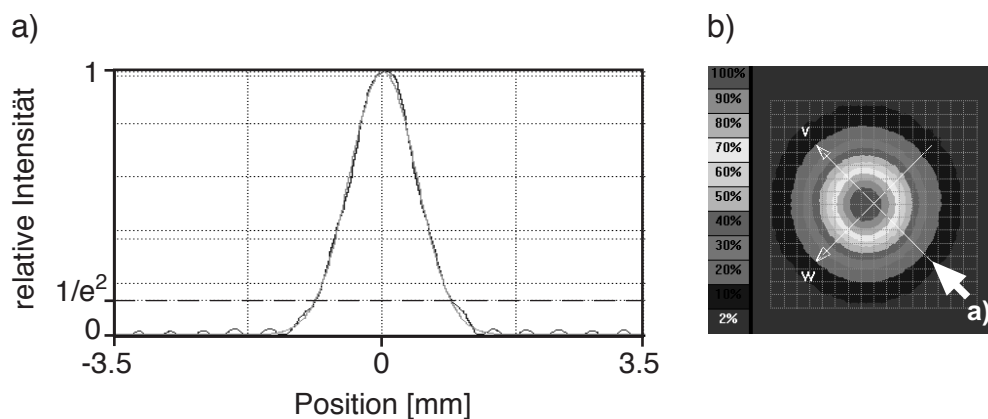


Abbildung 2.3 Intensitätsprofil des unfokussierten Laserstrahls nach der Wellenlängenselektion durch den AOTF ($\lambda = 514 \text{ nm}$).

2.2.2 Eigenschaften des fokussierten Strahls

Die zur Strukturierung verwendeten Objektive sind zum Überblick in Tabelle 2.1 aufgeführt. Der optische Durchmesser beschreibt die maximale Öffnung des Objektivs für den Strahleintritt. Die Berechnung des beugungslimitierten Spotdurchmessers erfolgte auf Basis von Gleichung 1.7. Zur Berechnung der Fokustiefe wurde Gleichung 1.8 verwendet (Kap. 1.4). Der Arbeitsabstand entspricht der Strecke zwischen dem äußersten Ende des Objektivgehäuses und der Probenoberfläche.²⁹

Tabelle 2.1: Überblick über die Eigenschaften der zur Strukturierung eingesetzten Objektive. Die Strahldurchmesser beziehen sich auf einen Intensitätsabfall von $1/e^2$ (s. Kap. 1.4)

Numerische Apertur NA	0.25	0.65
Optischer Durchmesser [mm]	7.2	5.4
Verwendeter beam-expander	4x	2.6x
Strahldurchmesser [mm]	6.7	4.3
Berechneter Spotdurchmesser [μm]	2.3	0.92
Gemessener Spotdurchmesser [μm] ^a	2.5 \pm 0.3	1.2 \pm 0.3
Fokustiefe [μm]	12	1.9
Arbeitsabstand [mm]	4	1

a. Zur Abschätzung der Fehlergrenzen s. 2.2.

Im Folgenden werden die gemessenen Strahlverläufe des fokussierten Strahls bei Verwendung der jeweiligen Objektive eingehender erläutert.

Transmissionsobjektiv NA 0.25

Das Transmissionsobjektiv mit einer Numerischen Apertur von 0.25 wurde zusammen mit dem 4-fach beam-expander verwendet. Der Strahl wird hierdurch vor der Fokussierung auf 6.7 mm aufgeweitet. Dies entspricht in etwa dem optischen Durchmesser des Objektivs ($T_r = 0.93$, s. Kap. 1.4). Abbildung 2.4 (a) zeigt das entsprechende Strahlprofil um die Fokusebene. Es konnte eine minimale Spotgröße von 2.5 μm gemessen werden. Dies liegt im Rahmen der Messgenauigkeit leicht über dem berechneten beugungslimitierten Spotdurchmesser von 2.3 μm .³⁰ Die Intensitätsverteilung innerhalb des

29. Dies entspricht i.A. nicht der Brennweite des Objektivs.

30. Dies könnte beispielsweise daher rühren, dass sich der zu fokussierende Laserstrahl nicht exakt auf der optischen Achse des Linsensystems befand oder eine leichte Verkipfung der optischen Komponenten vorlag. Ebenso sind trotz Korrektur geringfügige sphärische Aberrationen nicht auszuschließen.

fokussierten Spots (b) ist symmetrisch bezüglich der beiden orthogonal zur Strahlrichtung stehenden Raumachsen (w/v) und nahezu gaußförmig.

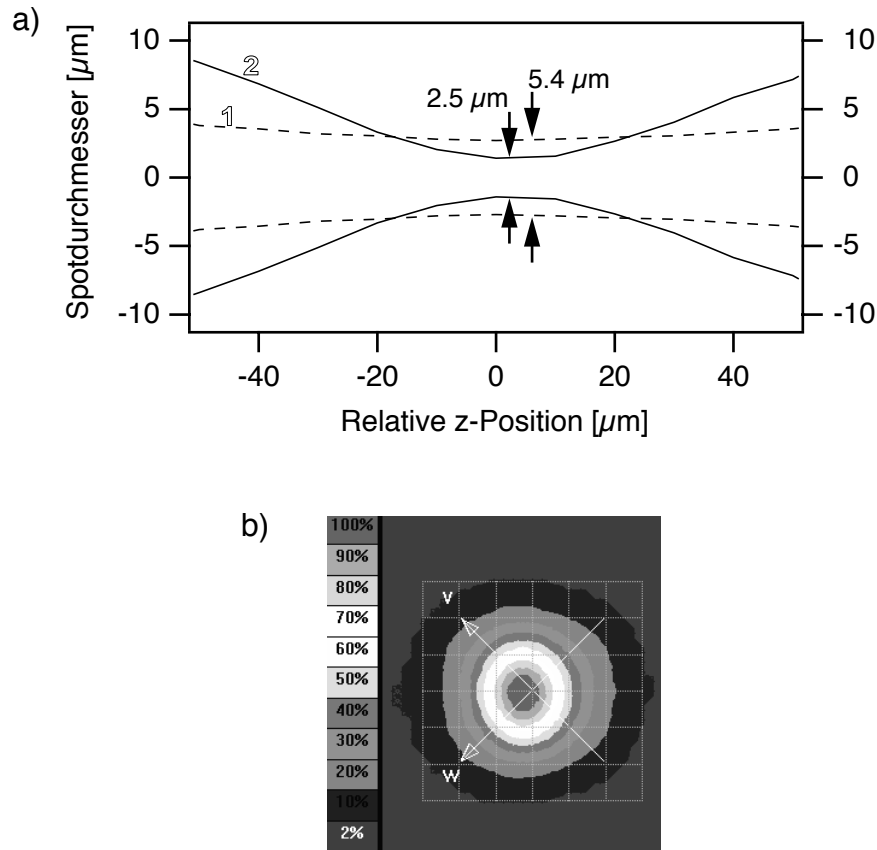


Abbildung 2.4: a) Strahlprofil um die Fokusebene für NA 0.25 ohne (1) und mit 4-fach beam-expander (2). b) Intensitätsverteilung des fokussierten Laserspots.

Aufgrund der guten Fokussierungsqualität nahe der Beugungslimitierung in Kombination mit einer Fokustiefe von einigen Mikrometern hat sich die Verwendung dieses Objektivs zusammen mit dem 4-fach beam-expander in der Praxis zur routinemäßigen Strukturierung bewährt. Der verglichen mit den übrigen Objektiven relativ große Arbeitsabstand von einigen Millimetern erleichtert dazu die Probenjustage.

Transmissionsobjektiv NA 0.65

Zur Fokussierung mit dem Objektiv NA 0.65 wurde der Laserstrahl mit Hilfe eines 2.6-fach beam-expanders auf einen Durchmesser von 4.3 mm aufgeweitet ($T_r = 0.80$). Es konnte hiermit ein minimaler Spotdurchmesser von 1.2 μm erzielt werden (Abbildung 2.5 a). Der gemessene Spotdurchmesser entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit in etwa dem berechneten beugungslimitierten Spotdurchmesser von 0.92 μm . Für die leichte Spotvergrößerung sind wahrscheinlich auch hier die bereits für das Ob-

ektiv NA 0.25 besprochenen Gründe verantwortlich. Diese können ebenso die hier gemessene leicht unsymmetrische Intensitätsverteilung des fokussierten Spots hervorrufen. Die Fokustiefe war mit $1.9 \mu\text{m}$ gegenüber dem Objektiv NA 0.25 erwartungsgemäß deutlich reduziert. Zusammen mit einem Arbeitsabstand von 1 mm erschwert dies die Probenjustage. Nichtsdestoweniger konnte auch dieses Objektiv standardmäßig zur Strukturierung benutzt werden.

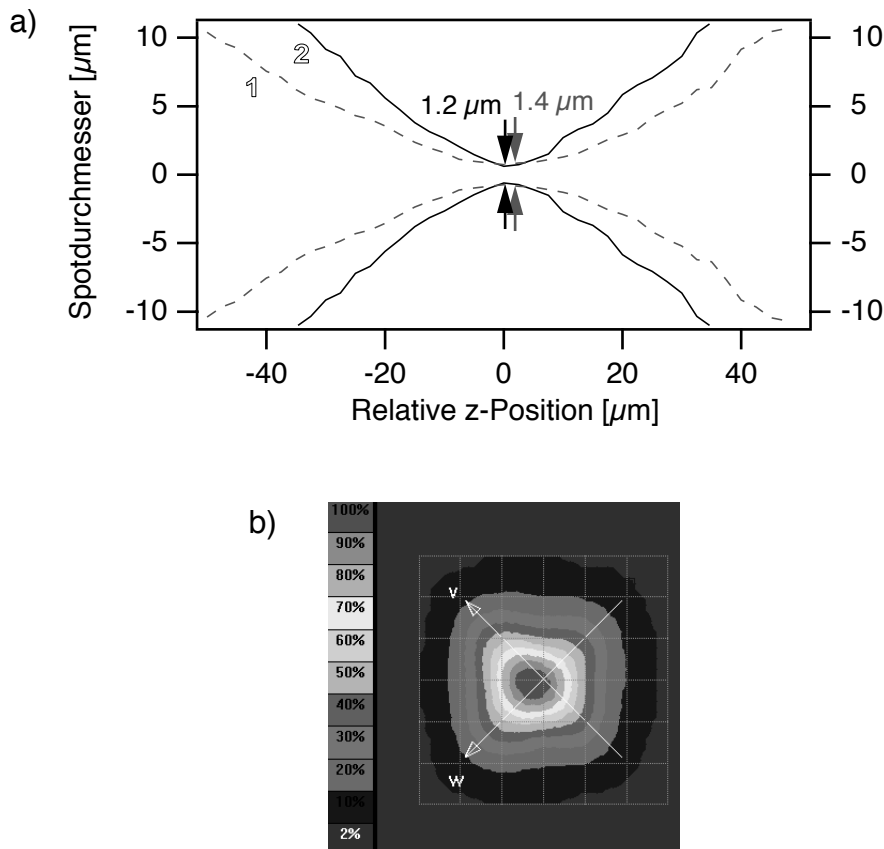


Abbildung 2.5: a) Strahlprofil um die Fokusebene für NA 0.65 ohne (1) und mit 2.6-fach beam-expander (2). b) Intensitätsverteilung des fokussierten Laserspots.

Fokusjustage

Die Justage der Probenoberfläche in die Fokusebene des Objektiv erfolgte über das lokale Anschmelzen und Verdampfen der Substratoberfläche. Das hierbei entstehende Plasma erzeugt ein gleissendes Leuchten in Oberflächennähe und ist mit bloßem Auge gut zu identifizieren. Die erforderlichen Temperaturen liegen deutlich über dem Substratschmelzpunkt von 1680 K. Die Temperatur auf der Oberfläche hängt empfindlich von der Größe des Laserspots und damit von der Fokusposition ab (siehe hierzu auch Kapitel 3.4). So wurde vor jeder Strukturierung eine individuelle Laserleistung gesucht, bei welcher die Plasmaerzeugung nur noch beim minimalen Spotradius zu beob-

achten ist. Auf diese Weise konnte die Substratoberfläche mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 5 \mu\text{m}$ in die Fokusebene justiert werden.

Darüber hinaus konnten durch lokale Schmelze Markierungen auf der Substratoberfläche gesetzt werden. Diese waren im Lichtmikroskop leicht zu identifizieren und ermöglichten bei den AFM-Messungen eine schnelle Grobpositionierung der Messspitze. Mit Ausnahme der anisotrop geätzten, Wasserstoff terminierten Substrate sind die erzeugten Strukturen auf der Probenoberfläche nicht im Lichtmikroskop zu erkennen. Ohne diese Markierungen wäre daher die Positionierung der Messspitze auf die vergleichsweise kleinen strukturierten Bereiche in einem vertretbaren Zeitrahmen nahezu unmöglich.

2.3 Präparation der Siliziumsubstrate

Als Substrat kamen handelsübliche, einseitig polierte, p-(Bor)-dotierte Si(100)-Wafer mit einem spezifischen Widerstand von 1 - 20 Ωcm zum Einsatz (Firma MaTeck, Durchmesser $100 \pm 5 \text{ mm}$, Stärke $500 \pm 50 \mu\text{m}$). Zur weiteren Verwendung wurden diese in ca. $12 \times 7 \text{ mm}^2$ große Stücke geschnitten. Die Stärke der nativen Oxidschicht wurde ellipsometrisch zu $1.7 \pm 0.3 \text{ nm}$ bestimmt.

2.3.1 Substratreinigung

Die geschnittenen Siliziumsubstrate wurden vor der weiteren Verwendung mit Ethanol (p.a.) gereinigt. Zur Wasserstoffterminierung wurden die so gereinigten Substrate direkt weiterverwendet. Sollte eine ODS-Beschichtung erfolgen, so wurden die Substrate einer weiteren Reinigung unterzogen.

Hierzu wurden die Substrate für 20 min bei ca. 100°C in eine Mischung aus 30%igem Wasserstoffperoxid (p.a.) und konzentrierter Schwefelsäure (p.a.) im Massenverhältnis 1:3 gegeben. Diese Mischung wird auch als Piranha-Lösung oder Carosche Säure bezeichnet. Sie wirkt stark oxidierend und entfernt organische Kontaminationen von der Substratoberfläche. Gleichzeitig wird auf der Si(100)-Oberfläche dabei eine hohe Konzentration von Silanolgruppen von ca. 5 nm^{-2} geschaffen [WAS89]. Diese sind für die kovalente Anbindung der ODS-Monoschicht notwendig (s. Kapitel 1.2.1). Anschließend wurden die Substrate mehrfach mit entionisiertem Wasser (spez. Widerstand $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$, Reinstwassersystem Firma Millipore) gespült und im Argon-Strom getrocknet.

2.3.2 Präparation der Wasserstoff terminierten Siliziumoberfläche

Die Erzeugung der Wasserstoff terminierten Siliziumoberfläche erfolgte durch naschemische Behandlung mittels Flusssäure. Hierzu wurden die gereinigten Substrate bei

$T = 22\text{ °C}$ für 2 min in eine 5 vol-% wässrige Flusssäurelösung gegeben. Dies führt zu einer vollständigen Entfernung der natürlichen Oxidschicht (s. Kap. 1.3.3). Anschließend erfolgte ein zweimaliges Spülen mit entionisiertem Wasser. Abschließend erfolgte ein Trocknen im Argon-Strom.

2.3.3 Erzeugung thermischer Oxidschichten

Die thermische Oxidation der Si(100)-Substrate erfolgte bei einer Temperatur von ca. 1450 K. Hierzu wurden die Substrate für eine definierte Zeit unter Raumatmosphäre in einen vorgeheizten Muffelofen gegeben. Die Stärke der entstandenen amorphen Oxidschicht wurde ellipsometrisch vermessen.³¹ Bei Temperzeiten zwischen 30 und 120 min wurden so Oxidschichtdicken von 20 bis ca. 200 nm erzeugt.

2.3.4 Anisotropes Ätzen mittels KOH

Das anisotrope Ätzen der lokal oxidierten, Wasserstoff terminierten Substrate wurde mit Hilfe einer wässrigen KOH-Lösung durchgeführt, welche aus 10%-wt KOH (p.a.) und 20%-wt Isopropanol (p.a.) und 70%-wt entionisiertem Wasser bestand. Isopropanol wirkt dabei als Moderator [SEI90]. Es reduziert die Reaktionsgeschwindigkeit und erlaubt damit eine feinere Kontrolle der Ätztiefe. Daneben unterdrückt der Zusatz von Isopropanol die Bildung größerer Bläschen des bei der Reaktion entstehenden Wasserstoffs, wodurch die Oberflächenrauigkeit der geätzten Substrate deutlich vermindert wird.

Die Substrate wurden bei $T = 22\text{ °C}$ typischerweise für einen definierten Zeitraum zwischen 1 - 3 min unter moderatem Rühren mittels eines Magnetrührers in die Ätzlösung gegeben. Die Ätzlösung selbst wurde in einem Wasserbad temperiert. Die Kontrolle der Temperatur der Ätzlösung ist erforderlich, da die Reaktion eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit besitzt. Eine Erhöhung der Temperatur um ca. 3 °C bewirkt dabei bereits eine Verdoppelung der Ätzrate. Unter den hier gewählten Bedingungen beträgt die Ätzrate ca. 10 nm/min. Typischerweise wurde eine Ätzzeit von 2 min gewählt. Nach dem Ätzprozess wurden die Substrate mit entionisiertem Wasser gespült und im Argon-Strom getrocknet.

2.3.5 Präparation von ODS-Monoschichten auf oxidischen Siliziumsubstraten

Für die Erzeugung der ODS-Monoschichten wurden zwei unterschiedliche Präparationstechniken verwendet, abhängig davon, ob eine homogene, vollständige Beschichtung erfolgen sollte oder nur eine teilweise Beschichtung in der Form von ODS-Inseln. Diese erlauben durch ihre charakteristische Form eine leichtere Identifizierung der lasererzeugten Strukturen mittels AFM.

31. Die ellipsometrischen Messungen der thermisch erzeugten Oxidschichten wurden in Kooperation mit Priv.-Doz. Michael Himmelhaus an der Universität Heidelberg durchgeführt.

Präparation einer geschlossenen ODS-Monoschicht

Die mittels Piranha-Lösung gereinigten Substrate wurden in einer 0.5 mM OTS-Lösung (Isomerenreinheit des OTS 98%, Firma ABCR) in trockenem Toluol beschichtet.³² Die Beschichtungszeit betrug 18 h bei einer Lösungstemperatur von 7 °C. Die beschichteten Substrate wurden anschließend bei Raumtemperatur mit Toluol (p.a.) und Ethanol (p.a.) gereinigt, um physisorbierte OTS-Moleküle oder ODS-Aggregate zu entfernen.

Präparation von ODS-Inseln

Zur besseren Charakterisierung mittels AFM war zum Teil die Präparation von ODS-Inseln wünschenswert. In diesem Fall wurde das Wachstum der ODS-Monoschicht im Stadium der Inselbildung gestoppt. Zur Beschichtung wurde eine 2.5 mM OTS-Lösung in Toluol verwendet. Der Wassergehalt des Toluols wurde auf ca. 16 mM eingestellt. Nach dem Ansatz der Lösung in der Glove-Box fand die weitere Präparation unter Raumtemperatur statt. Hier wurde die Lösung in einem Wasserbad auf $T = 19\text{ °C}$ temperiert. Die Beschichtung selbst fand dann in einem Becherglas unter moderatem Rühren statt mit Beschichtungszeiten von 20 bis 40 s. Das Lösungsalter betrug dabei 10 min. Dieses Lösungsalter hat sich als günstig erwiesen, um durch fortschreitende Polymerisation innerhalb der Lösung und anschließender Adsorption auf der Substratoberfläche charakteristische Inselstrukturen auszubilden. Die Polymerisation innerhalb der Lösung wird ferner durch die erhöhte OTS-Konzentration und insbesondere durch den erhöhten Wassergehalt der Lösung begünstigt (s. hierzu Kapitel 1.2.1). Aufgrund der erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit wurde eine vergleichsweise kurze Beschichtungszeit gewählt, um eine vollständige Beschichtung der Substratoberfläche zu vermeiden. Abschließend wurden die beschichteten Substrate mit Toluol (p.a.) und Ethanol (p.a.) gespült und im Argon-Strom getrocknet.

Das Einstellen des Wassergehaltes des verwendeten Toluols geschah durch das Mischen von trockenem Toluol (s.o.) mit wassergesättigtem Toluol im Volumenverhältnis 1:1. Die Wassersättigung des Toluols wurde durch Mischen von Toluol (p.a.) mit entionisiertem Wasser in einem Scheidetrichter bei $T = 20\text{ °C}$ sichergestellt. Unter diesen Bedingungen beträgt der gesättigte Wassergehalt des Toluols 24 mM [DAH02]. Der Restwassergehalt des trockenen Toluols wurde mittels Karl-Fischer-Titration zu ca. 8 mM bestimmt.

32. Das verwendete Toluol wurde über Natrium in einer Argon-Atmosphäre unter Rückfluss getrocknet. Die weitere Verwendung erfolgte ausschließlich in der Glove-Box unter Argon-Atmosphäre (Reinheit 4.6).

2.4 AFM-Charakterisierung

Die Charakterisierung der Substratoberfläche fand nahezu ausschließlich mittels Rasterkraftmikroskopie statt. Hierfür standen die beiden im Folgenden beschriebenen Rasterkraftmikroskope zur Verfügung. Beide Geräte wurden ausschließlich an Raumtemperatur betrieben.

Thermomicroscopes Autoprobe CP-Research

Das CP-Research der Firma Thermomicroscopes verfügt über einen 100 μm -Piezo-Scanner mit Hardware-Linearisierung. Mit Hilfe der Hardware-Linearisierung können einzelne Positionen innerhalb des maximalen Scanbereichs exakt angefahren und vermessen werden. Die Grobpositionierung der Messspitze auf der Probe erfolgt über ein konventionelles Lichtmikroskop.

Die Messungen mit dem CP-Research wurden bis auf wenige Ausnahmen im Contact Mode durchgeführt. Hierfür kamen kommerzielle Silizium-Messspitzen (Typ CSC-21, Firma Anatec) zum Einsatz. Die konischen Messspitzen hatten einen ungefähren Spitzenradius von 10 nm und befanden sich auf triangularen Cantilevern mit einer Federkonstanten von etwa 0.4 N/m. Während der Messung wurde synchron zum Topographiesignal ebenfalls das LFM-Signal zur Abbildung von Materialkontrasten aufgezeichnet (s. Kap. 1.5.3).

Die Steuerung des CP-Research erfolgte über die Software *ProScan 1.7 beta* der Herstellerfirma Thermomicroscopes. Die Auswertung der Abbildungen wurde mit dem Programm *Image Processing 2.1* durchgeführt. Der Hintergrundsabzug wurde dabei derart ausgeführt, dass zunächst ein Ebenenabzug höherer Ordnung in beide Scanrichtungen (*“whole image”*) durchgeführt wurde, anschließend erfolgte ein linearer Abzug für jede diskrete Scanlinie (*“line by line”*). Auf diese Weise konnte die Erzeugung von Artefakten durch den Hintergrundsabzug minimiert werden.

Digital Instruments Nanoscope III

Das Nanoscope III der Firma Digital Instruments (DI) verfügt über einen 10 μm -Piezo-Scanner. Mit diesem Gerät wurden sowohl Aufnahmen im Contact Mode, als auch im Non-contact und Tapping Mode durchgeführt. Die Wahl des Messmodus erfolgte je nach Beschaffenheit der individuellen Probe. Zur Abbildung von Materialkontrasten wurde abhängig vom Messmodus ergänzend zum Topographiesignal das LFM Signal bzw. das Phasensignal aufgezeichnet (s. Kap. 1.5.2). Für alle Messmodi wurden konische Siliziumspitzen eingesetzt. Messungen im Contact Mode wurden mit Messspitzen auf rechteckigen Cantilevern mit Federkonstanten um 0.3 N/m durchgeführt. Die für

Messungen im Non-contact bzw. Tapping Mode verwendeten Cantilever besaßen Federkonstanten um 30 N/m mit typischen Resonanzfrequenzen zwischen 250 und 300 kHz. Der Hintergrundsabzug erfolgte mit Hilfe der zugehörigen Auswertesoftware der Firma DI analog zur Beschreibung des CP-Research.

Allgemeine Überlegungen zur lateralen Auflösung der Topographieabbildungen

In der Regel ist nicht die laterale Scannerauflösung des verwendeten Rasterkraftmikrops der limitierende Faktor für die laterale Auflösung der Topographieabbildung. Insbesondere durch den Radius und die Geometrie der verwendeten Messspitze wird in der Praxis die Auflösung limitiert. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messspitzen besitzen einen Spitzenradius von durchschnittlich 10 nm. Damit kann eine maximale Auflösung von ± 10 nm erreicht werden. Da sich der Radius der Messspitze während des Scanvorgangs durchaus vergrößern kann, ist im allgemeinen mit einer Verschlechterung der Auflösung zu rechnen.³³ Daneben begrenzt die Anzahl der aufgenommenen Messpunkte durch die Software die mögliche Auflösung. Dieser Effekt kommt insbesondere bei Scanbereichen oberhalb von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ zum Tragen. Sowohl das CP-Research als auch das Nanoscope III wurden standardmäßig mit einer digitalen Auflösung von 512×512 Messpunkten betrieben. Dies ergibt beispielsweise bei Übersichtsscans von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ eine laterale Auflösung von ca. 200 nm. Die Limitierung durch die Spitzegeometrie spielt in diesen Fällen also keine Rolle.

Eine Beurteilung, inwiefern die Auflösung der Topographieabbildung von den beiden oben genannten Effekten limitiert wird, kann nicht pauschal erfolgen. Auch hier muss individuell nach Proben- und Spitzenbeschaffenheit entschieden werden. Die Praxis hat gezeigt, dass sich das hier verwendete CP-Research durch den für Rasterkraftmikroskope aussergewöhnlich großen lateralen Scanbereich von $100 \times 100 \mu\text{m}$ besonders für Übersichtsaufnahmen eignet. Für Scanbereiche unterhalb von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ bietet es jedoch nur eine durchschnittliche Abbildungsqualität. Für diese Scanbereiche hat sich das Nanoscope III zur Anfertigung von hochauflösenden Detailaufnahmen bewährt. Im Rahmen dieser Arbeit haben sich daher beide Geräte ideal ergänzt.

33. Eine genauere Beschreibung dieser Effekte und die Entstehung von Messartefakten ist in [FRA99] gegeben.

3 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene Strategien zur Präparation strukturierter ODS-Monoschichten mit Hilfe des hochfokussierten Lasers verfolgt. Hierfür ist zunächst ein Verständnis des Wachstums einer ODS-Monoschicht auf den unstrukturierten Substratoberflächen notwendig. Im Anschluss daran werden die drei unterschiedlichen Strukturierungsvarianten im Detail dargestellt. Das darauf folgende Kapitel widmet sich dann der Frage, welches laterale Auflösungsvermögen bei den zuvor vorgestellten Strukturierungen erzielt werden konnte. Abschließend werden mögliche, den Strukturierungen zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen diskutiert. Dies beinhaltet die Entwicklung eines Modells, welches die auffälligen Parallelen zwischen den drei unterschiedlichen Strukturierungsvarianten durch Rückführung auf einen photothermischen Mechanismus erklären kann.

3.1 Präparation von ODS-Monoschichten auf unstrukturierten Siliziumsubstraten

Vor der Beschichtung strukturierter Substrate wurden zunächst ODS-Monoschichten auf unstrukturierten, hydroxylierten Siliziumsubstraten präpariert und rasterkraftmikroskopisch untersucht. Es kamen Siliziumsubstrate mit einer nativen Oxidschicht, einer thermisch aufgewachsenen Oxidschicht sowie mit einer Wasserstoff terminierten Oberfläche zum Einsatz. Darüber hinaus wurde die Beschichtung auch auf einem Quarz-Substrat durchgeführt.

3.1.1 Die native Siliziumoxidschicht

Für die Präparation kamen mit Piranha-Lösung vorbehandelte Si(100)-Substrate mit nativer Oxidschicht zum Einsatz. Die ODS-Beschichtung erfolgte durch Eintauchen in eine millimolare OTS-Lösung (s. Kap. 2.3.1 und 2.3.5). Es wurden verschiedene Beschichtungszeiten zwischen 10 s und 90 s gewählt. Abbildung 3.1 zeigt AFM-Aufnahmen der ODS-Monoschicht nach verschiedenen Beschichtungszeiten. Unter den hier gewählten Parametern wächst die ODS-Monoschicht inselförmig auf.³⁴ Die Inseln besitzen zum Teil fraktale Gestalt. Mit zunehmender Beschichtungszeit findet ein Wachstum dieser Inseln statt, ebenso kommt es aber auch zur Bildung neuer Inseln im Verlauf der Reaktion. Erwartungsgemäß steigt der Bedeckungsgrad der Oberfläche mit zunehmen-

34. Zur Abhängigkeit des Wachstums der Monoschicht von den Beschichtungsparametern siehe Kap. 1.2.

der Beschichtungszeit. Eine nahezu vollständige Beschichtung von einer Monolage ist nach ca. 90 s erreicht.³⁵

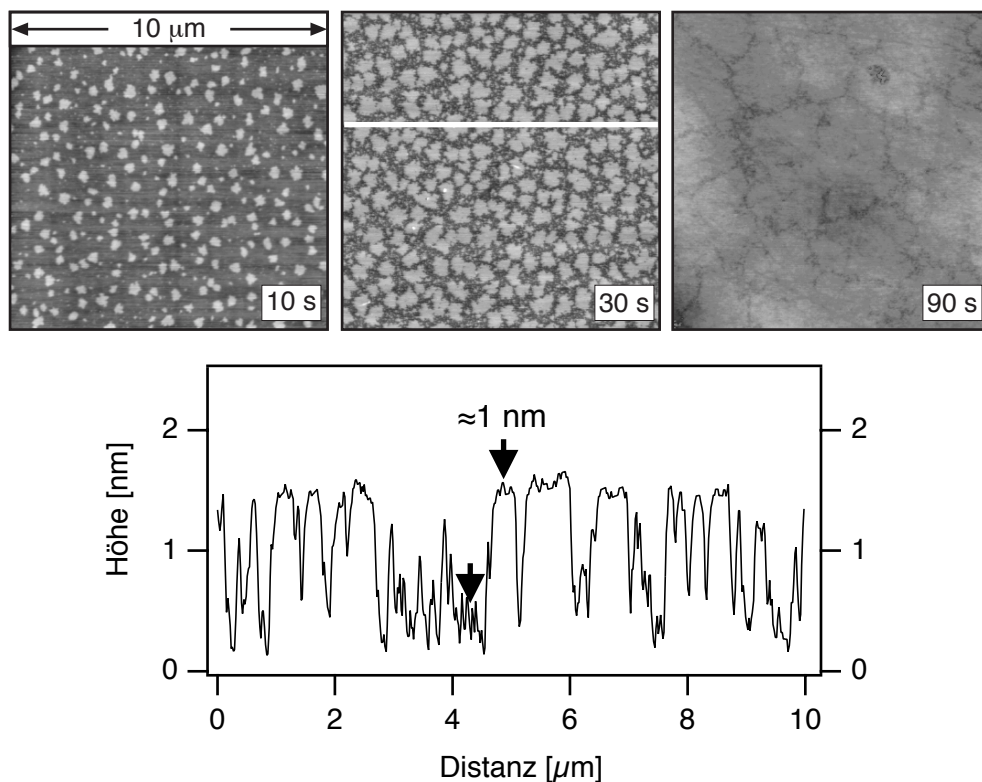


Abbildung 3.1: AFM-Aufnahmen des Wachstums einer ODS-Monoschicht auf einer unstrukturierten, hydroxylierten Siliziumoxidoberfläche. Angegeben sind die entsprechenden Beschichtungszeiten. Die Position des Höhenprofils ist in der AFM-Aufnahme als weisser Balken markiert.

Die Höhe der Inseln beträgt unabhängig von ihrer Größe ca. 1 nm. Dieser Wert liegt damit leicht unterhalb der im Rahmen zahlreicher, in der Literatur veröffentlichter AFM-Messungen bestimmten Höhen (s. Kap. 1.2.2). Ebenso liegt die Höhe von ca. 1 nm deutlich unterhalb der theoretisch zu erwartenden Höhe einer ODS-Monoschicht von 2.4 nm [SCH00]. Für diese Abweichung können mehrere Faktoren verantwortlich sein. Die Morphologie der ODS-Monoschicht hängt empfindlich von den Beschichtungsparametern ab. So kann je nach Ordnung der Moleküle innerhalb der Monoschicht deren Höhe variieren. Darüber hinaus ist die Höhenbestimmung mittels AFM insbesondere bei lateral unterschiedlichen Materialeigenschaften problematisch. Die ODS-Inseln zeigen zu den umgebenden Bereichen einen Materialkontrast. Dies kann die Topographieinformationen beeinflussen (s. Kap. 1.5.3). Ebenso kann anhand der AFM-Aufnahmen nicht ausgeschlossen werden, dass die Höhendifferenz von einer ungeordneten Schicht von

35. Da sich die vorliegende Arbeit schwerpunktmäßig der Strukturierung der ODS-Monoschicht widmet, soll an dieser Stelle keine Interpretation der Wachstumskinetik erfolgen. Eine umfassende Beschreibung der Wachstumskinetik ist unter [BAU03] zu finden.

OTS-Molekülen zwischen den geordneten ODS-Inseln herrührt (s. hierzu Kap. 1.2.1). Es ist möglich, dass Bereiche zwischen den dicht gepackten ODS-Inseln im Verlauf der Reaktion durch homogenes Schichtwachstum aufgefüllt werden. Die Auswertung der in Kapitel 3.2 beschriebenen Präparation von strukturierten ODS-Monoschichten liefert hinsichtlich dieser Fragestellung nützliche Ergebnisse.

3.1.2 Thermisch erzeugtes Siliziumoxid

Die thermisch erzeugten Oxidschichten waren erwartungsgemäß hydrophob. Daher wurden die Substrate vor der Strukturierung analog zu den Substraten mit nativer Oxidschicht mit Piranha-Lösung behandelt, um eine hydrophile Oberfläche mit einer maximalen Dichte an Silanolgruppen zu schaffen. Bei der anschließenden ODS-Beschichtung der Substrate zeigten sich keine signifikanten Unterschiede zur Beschichtung der Substrate mit nativer Oxidschicht (siehe Abbildung 3.2). Die Größe der ODS-Inseln schien jedoch bei vergleichbaren Beschichtungsparametern reduziert zu sein. Dies ist trotz gleicher Vorbehandlung wahrscheinlich auf einen unterschiedlichen Grad der Hydroxylierung von thermischer und nativer Oxidschicht zurückzuführen. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Strukturierungen ist dies jedoch nicht relevant.

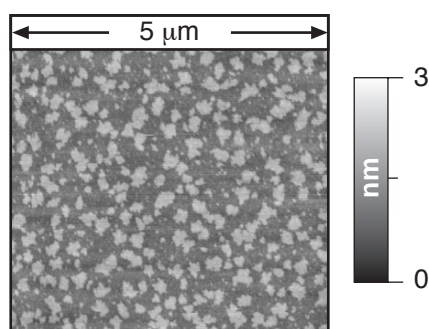


Abbildung 3.2: Topographieaufnahme von ODS-Inseln auf einer unstrukturierten, ca. 100 nm dicken amorphen Siliziumoxidschicht. Die Beschichtungszeit betrug 40 s.

3.1.3 Quarz

Das Quarzsubstrat wurde analog zum nativen und thermischen Oxid vor der Beschichtung hydroxyliert. Im Unterschied zu diesen beiden Substraten handelt es sich hierbei jedoch nicht um amorphes Material. Quarz ist kristallines SiO_2 . Dies hatte jedoch keinen Einfluss auf das Wachstum der ODS-Monoschicht. Bei der Beschichtung kommt es zur Ausbildung von ODS-Inseln. Die AFM-Charakterisierung der ODS-Inseln wird durch die vergleichsweise hohe Oberflächenrauigkeit des Quarzsubstrats von ca. ± 5 nm erschwert. In der Topographieabbildung (Abbildung 3.3 a) sind die ODS-Inseln nur schemenhaft zu erkennen. Das entsprechende Phasensignal (Abbildung 3.3 b) lie-

fert hingegen einen deutlichen Kontrast zwischen den ODS-Inseln und dem Quarzsubstrat.

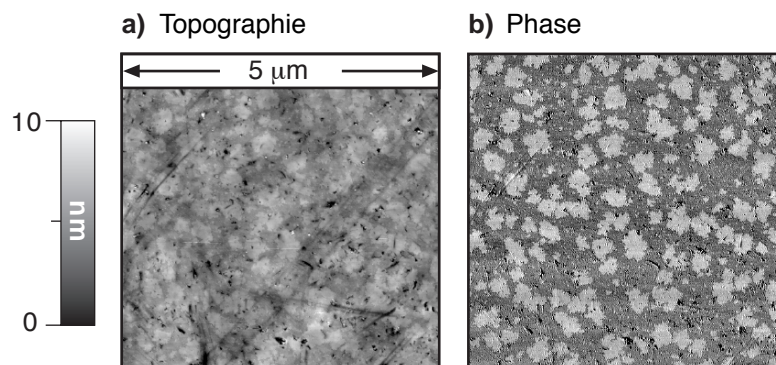


Abbildung 3.3: ODS-Inseln auf Quarz

3.1.4 Die Wasserstoff terminierte Siliziumoberfläche

Die ODS-Beschichtung wurde auf einer Wasserstoff terminierten Siliziumoberfläche getestet. Dabei konnte erwartet werden, dass sich keine ODS-Monoschicht ausbildet. Bei der Ausbildung der ODS-Monoschicht spielen sowohl Silanolgruppen auf der Substratoberfläche als auch ein physisorbierter Wasserfilm eine entscheidende Rolle (Kap. 1.2.1). Über die Silanolgruppen findet eine kovalente Anbindung der im Laufe der Reaktion gebildeten ODS-Oligomere statt. Die Stärke des Wasserfilms hat Einfluss auf die Hydrolyse von OTS in Oberflächennähe und auf die Mobilität der so gebildeten Silanole. Die hydroxylierte, ultrahydrophile Siliziumoxidoberfläche ist daher äußerst reaktiv gegenüber OTS. Die Wasserstoff terminierte Siliziumoberfläche sollte dagegen inert sein gegenüber dieser Reaktion. Auf dieser Oberfläche sind bei vollständiger Wasserstoffterminierung keine Silanolgruppen vorhanden. Ebenso beeinflusst die vergleichsweise hydrophobe Oberfläche die Stärke des physisorbierten Wasserfilms. Zur experimentellen Bestätigung wurden oxidische Siliziumsubstrate auf einer Hälfte Wasserstoff terminiert, die andere blieb unverändert. Es befand sich somit auf ein und derselben Probe je ein Wasserstoff terminierter Bereich und ein oxidischer Bereich. Auf diese Weise konnte sichergestellt werden, dass die unterschiedlichen Oberflächenbereiche identischen Beschichtungsbedingungen bei der Präparation der ODS-Monoschicht unterlagen. Wie Abbildung 3.4 exemplarisch zeigt, kommt es auf der Siliziumoxidober-

fläche mit beginnender Beschichtung zur Ausbildung charakteristischer ODS-Inseln. Der Wasserstoff terminierte Bereich hingegen weist dieses Inselwachstum nicht auf.

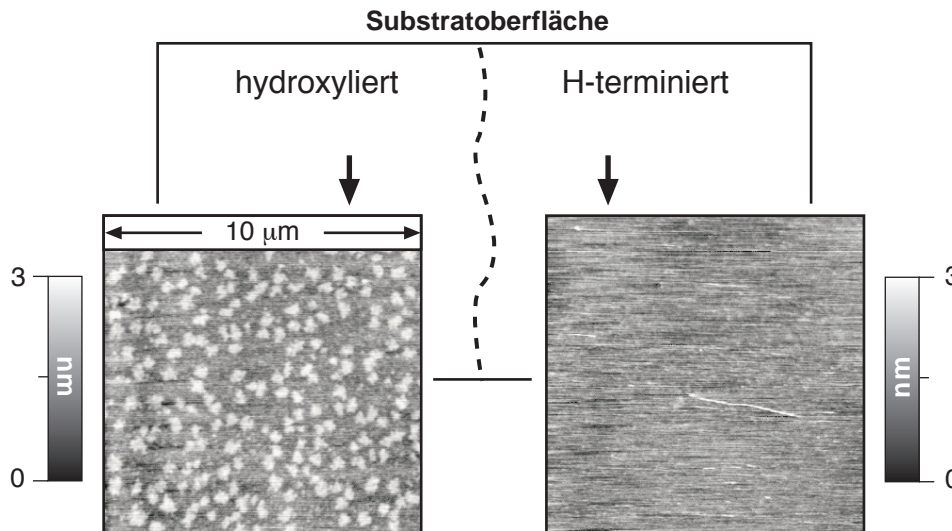


Abbildung 3.4: Vergleich zwischen der ODS-Beschichtung der hydroxylierten Siliziumoxidoberfläche (links) und der Wasserstoff terminierten Siliziumoberfläche (rechts).

Mit Hilfe der AFM-Charakterisierung kann nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden, dass es auf den Wasserstoff terminierten Bereichen zu einer ungeordneten Adsorption von OTS-Molekülen kommt. Dies ist jedoch wenig wahrscheinlich, da die adsorbierten Moleküle aufgrund der fehlenden kovalenten Substratanbindung bei anschließenden Spülprozess entfernt würden. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Wasserstoff terminierten Bereiche praktisch unbeschichtet bleiben. Die Beschichtung der strukturierten Substrate bestätigt dies (Kap. 3.2.1).

3.2 Präparation strukturierter ODS-Monoschichten

3.2.1 Strukturierung der Wasserstoff terminierten Siliziumoberfläche

Wie zuvor gezeigt, können oxidierte bzw. Wasserstoff terminierte Bereiche auf einem Si-Substrat zur selektiven Ausbildung einer ODS-Monoschicht genutzt werden. Somit sollte sich ein derart strukturiertes Substrat als Templat zur Erzeugung einer strukturierten ODS-Monoschicht eignen. Hierzu wurden Oxidmuster auf einer Wasserstoff terminierten Si(100)-Oberfläche mittels laser direct writing erzeugt. Der Laserspot induziert hierbei auf der Substratoberfläche eine lokale Wasserstoffdesorption. Diese Technik wurde erstmals von Müllenborn et al. demonstriert [MÜL96]. Eine genauere Diskussion der möglichen Reaktionsmechanismen wird in Kapitel 3.4 geführt. Die so strukturierte Substratoberfläche besteht nun aus oxidischen und Wasserstoff terminierten

Bereichen. Bei einer anschließenden ODS-Beschichtung sollte es zu einer selektiven Adsorption kommen. Auf den oxidischen Bereichen bildet sich dabei eine ODS-Monoschicht aus, während die weiterhin Wasserstoff passivierten Bereiche unbeschichtet bleiben. Abbildung 3.5 veranschaulicht schematisch die Vorgänge.

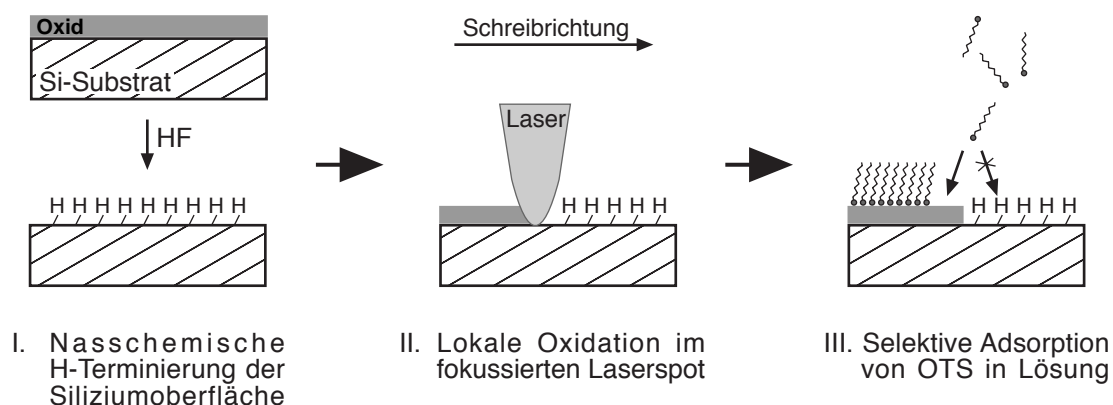


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der laserinduzierten Erzeugung eines Oxidmusters auf einer Wasserstoff terminierten Siliziumoberfläche mit anschließender ODS-Beschichtung.

Die Präparation der ODS-Monoschicht auf dem strukturierten Substrat gelang jedoch zunächst nicht. Die lokal oxidierten Bereiche blieben ebenso wie die Wasserstoff passivierten Bereiche unbeschichtet. Dies ist wahrscheinlich auf die unterschiedliche Struktur des lasererzeugten Oxids zur der in Piranha-Lösung behandelten, nativen Oxidschicht zurückzuführen. Da die hier durchgeführte lokale Oxidation der Oberfläche mit einer erheblichen Temperaturerhöhung von deutlich über 1000 K verbunden ist,³⁶ ist auch hier ein Abbau der Silanolgruppen auf der Substratoberfläche zu erwarten. Dies bedingt eine entsprechende Reaktionsträgheit gegenüber OTS, da Silanolgruppen auf der Substratoberfläche für eine kovalente Anbindung der ODS-Monoschicht an das Substrat essentiell sind. Darüber hinaus wird die Oxidoberfläche mit zunehmendem Abbau von Silanolgruppen hydrophober. Hinzu kommt, dass das lasererzeugte Oxid äußerst dünn ist. Wie Abbildung 3.6 zeigt, konnte mittels AFM kein nennenswerter Topographieunterschied festgestellt werden. Auch dies bedingt ein hydrophobes Verhalten der erzeugten Oxidschicht [GOO74].³⁷ Das hydrophobe Oxid beeinflusst die physisorbierte Wasserschicht und damit auch die Reaktivität gegenüber OTS.

Für eine erfolgreiche Beschichtung der strukturierten Substrate muss daher nach der Strukturierung zunächst eine Aktivierung des lasererzeugten Oxids erfolgen ohne dabei die Wasserstoffpassivierung der übrigen Bereiche zu zerstören. Eine erneute Be-

36. Die theoretische Beschreibung der thermischen Prozesse findet sich in Kapitel 3.4.

37. Beide Effekte sind in Kapitel 1.3.2 eingehender besprochen.

handlung mit Piranha-Lösung ist daher nicht geeignet, da diese in einer vollständigen Oxidation der gesamten Oberfläche mündet. Le Grange et al. konnten zeigen, dass eine Behandlung von thermisch erzeugtem Oxid in siedendem Wasser eine hydrophile Oberfläche schafft. Diese besitzt eine ausreichend hohe Dichte an Silanolgruppen für die Ausbildung einer ODS-Monoschicht [GRA93]. Diese Methode fand auch hier Anwendung. Die Substrate wurden direkt nach der Strukturierung einer Wasserbehandlung unterzogen. Eine Behandlungsdauer von 60 s in siedendem Wasser erwies sich als geeignet, um die oxidischen Bereiche gegenüber OTS zu reaktivieren. Dabei war es notwendig, das verwendete Wasser zuvor mindestens 2 h mittels Argon zu entgasen, um den Gehalt an gelösten Sauerstoff zu verringern. Unter diesen Bedingungen konnte keine merkliche Zerstörung der Wasserstoffpassivierung festgestellt werden.³⁸ Nach der Wasserbehandlung wurden die Substrate im Argonstrom getrocknet und nach der in Kapitel 2.3.5 beschriebenen Standardprozedur mit OTS beschichtet.

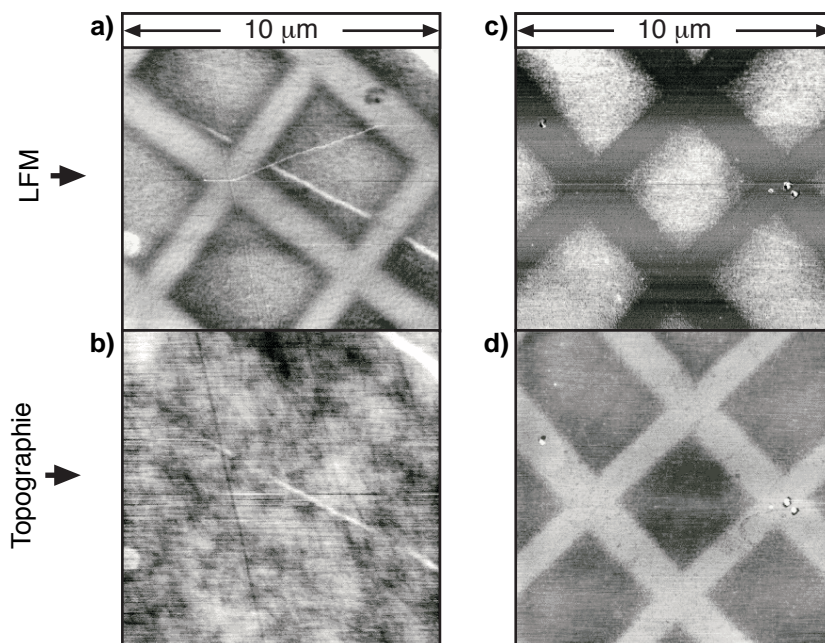


Abbildung 3.6: Vergleich von LFM- bzw. Topographieabbildungen eines strukturierten Substrats vor (a, b) sowie nach der Beschichtung (c, d). Die ODS-Monoschicht erscheint in der LFM Abbildung (c) dunkel, in der Topographieabbildung (d) als heller Bereich.

Abbildung 3.6 zeigt eine strukturierte Probe sowohl vor (a, b) als auch nach der ODS-Beschichtung (c, d). Es wurde ein Gittermuster mit einer Breite der Oxidlinien von ca. 800 nm erzeugt. Nach der Laserstrukturierung liefert die Oxidstruktur einen deutlichen Materialkontrast in der LFM Aufnahme (a) und hebt sich von den übrigen Wasser-

38. Hierzu dienten anisotrope Ätzversuche in wässr. KOH (s. auch Kap. 1.3.4). Die Ergebnisse sind explizit in Anhang 5.4 aufgeführt.

stoff terminierten Bereichen ab. Unterdessen ist im zugehörigen Topographiebild (b) keine nennenswerter Höhendifferenz zwischen den Oxidlinien und den Wasserstoff terminierten Bereichen zu erkennen. Dies lässt darauf schliessen, dass unter den hier gewählten Parametern durch die Strukturierung lediglich eine Modifikation der oberen Atomlagen erfolgte. Bei der anschließenden ODS-Beschichtung kam es zur Ausbildung einer ODS-Monoschicht allein auf den zuvor erzeugten Oxidlinien (c, d). Die Monoschicht ist auf den Oxidlinien nahezu vollständig ausgebildet. Eine Inselstruktur ist nicht mehr zu erkennen. Die Wasserstoff terminierten Bereiche blieben unbeschichtet. Dies erzeugt einen deutlichen LFM Kontrast (c) zusammen mit einem Topographieunterschied (d) von ca. 1.7 nm. Die hier gefundene Höhe liegt somit ca. 0.7 nm über der Höhe, wie sie im Rahmen dieser Arbeit auf unstrukturierten Substraten gefunden wurde (s. Abbildung 3.1). Dies ist ein Hinweis auf die Existenz einer homogenen ODS-Phase geringer Höhe zwischen den ODS-Inseln auf den unstrukturierten Substraten. Die Wasserstoff terminierten Bereiche bleiben in diesem Fall unbeschichtet, so dass die Höhe der ODS-Inseln relativ zur Substratoberfläche und nicht, wie im Falle der unstrukturierten Substrate, relativ zu einer homogenen ODS-Phase gemessen werden kann. Dies wird im Folgenden durch die Ergebnisse der Strukturierungen der oxidischen Substrate und der direkten Strukturierung der ODS-Monoschicht gestützt (Kap. 3.2.2 und 3.2.3).

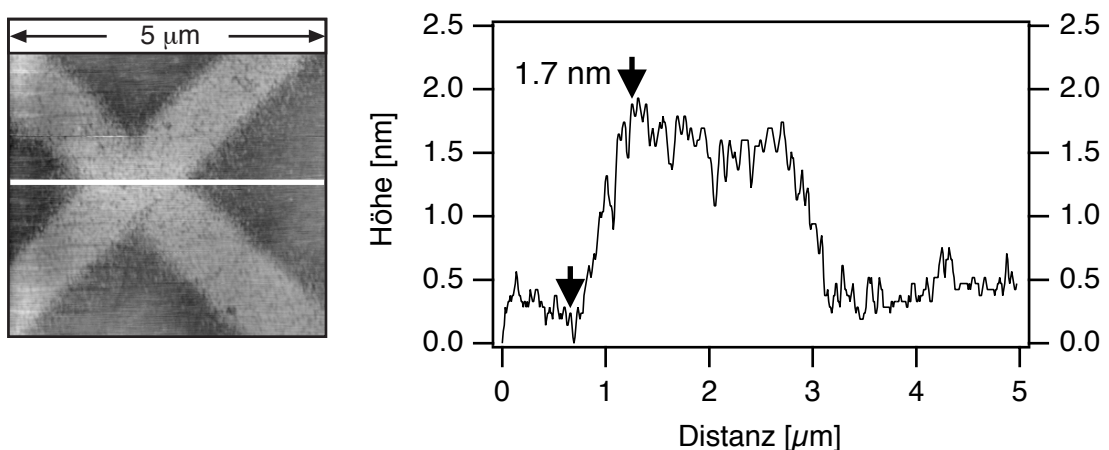


Abbildung 3.7: Ausschnitt aus der in Abbildung 3.6 (d) gezeigten Topographie mit entsprechendem Höhenprofil, markiert als weißer Balken.

Wird durch eine verkürzte Beschichtungszeit das Wachstum der ODS-Monoschicht im Stadium der Inselbildung gestoppt, kommt zur selektiven Ausbildung von ODS-Inseln auf den oxidierten Bereichen (Abbildung 3.8). Auf den angrenzenden Wasserstoff passivierten Bereichen kann keine Inselbildung festgestellt werden. Analog zu dem Wachstum auf unstrukturierten, oxidischen Substraten (Abbildung 3.1) zeigen auch

hier die ODS-Inseln charakteristische Formen. Die Höhe der Inseln entspricht dabei mit ca. 1.8 nm im Rahmen der Messgenauigkeit der Höhe der in Abbildung 3.7 gezeigten, vollständig ausgebildeten Monoschicht.

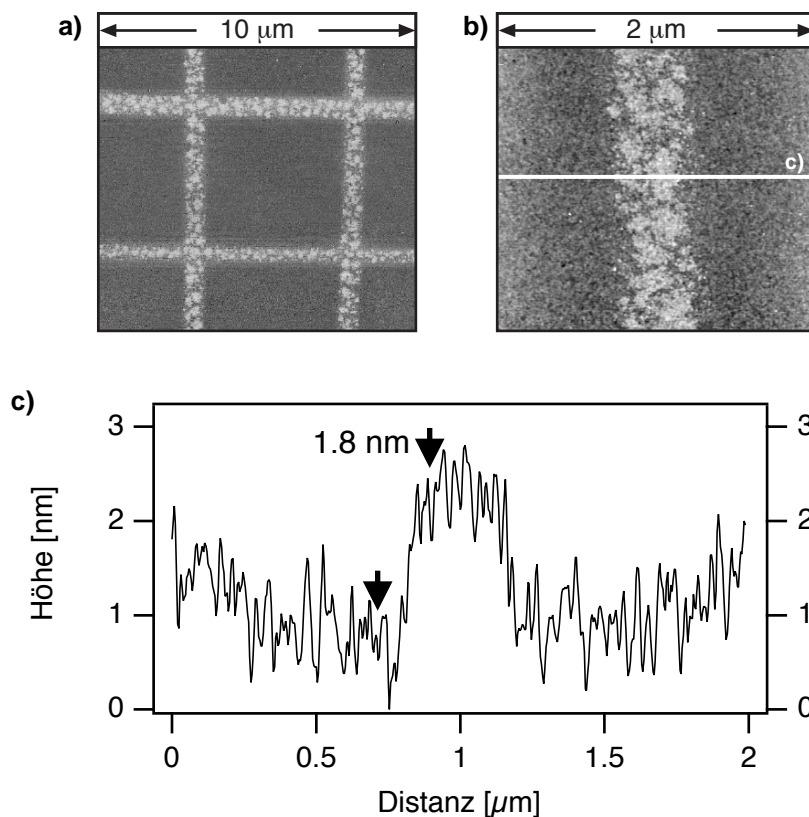


Abbildung 3.8: Topographie-Aufnahmen eines strukturierten, Wasserstoff terminierten Substrats nach der ODS-Beschichtung. Die ODS-Monoschicht wächst inselförmig auf den Oxidlinien auf. Abbildung (b) zeigt einen $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ großen Ausschnitt der Übersichtsaufnahme (a). Der weiße Balken markiert die Position des unter (c) dargestellte Höhenprofils.

Anisotropes Ätzen der strukturierten Substrate

Die strukturierten, Wasserstoff terminierten Substrate sind an Luft nur für wenige Stunden stabil. Danach setzt eine merkliche Oxidation der Wasserstoffpassivierung ein. Zur Konservierung der erzeugten Oxidstruktur lassen sich die Substrate im Anschluss an die Strukturierung in wässriger alkalischer Lösung anisotrop ätzen (s. auch Kap. 1.3.4). Die geätzten Substrate können an Luft praktisch unbegrenzt gelagert werden. Dies ist für eine nachträgliche Charakterisierung der erzeugten Strukturen, beispielsweise zur Bestimmung des lateralen Auflösungsvermögens (Kap. 3.3.1), hilfreich. Die Präparation einer ODS-Monoschicht ist dabei nicht notwendig.³⁹ Zwischen der Oxidstruktur und den

39. Da die Präparation einer ODS-Monoschicht empfindlich von den Beschichtungsparametern abhängt, ist das vergleichsweise einfach durchzuführende anisotrope Ätzen zur routinemäßigen AFM-Charakterisierung der erzeugten Oxidstruktur besser geeignet.

Wasserstoff terminierten Bereichen wird abhängig von den gewählten Ätzparametern ein Topographieunterschied von typischerweise 10 - 50 nm erzeugt. Der verglichen mit den ODS beschichteten Substraten hohe Topographieunterschied ermöglicht ein Abbilden der erzeugten Struktur im Lichtmikroskop und erleichtert die Charakterisierung mittels AFM. Unter den gewählten Ätzbedingungen sind weder ein Angriff der Oxidmaske noch ein Unterätzen der Struktur zu erwarten. Damit sollte der Ätzprozess keinen signifikanten Einfluss auf die Linienbreiten haben. Abbildung 3.9 zeigt exemplarisch eine derart erzeugtes Oxidmuster. In diesem Fall wurde ein Linienabstand von $5\text{ }\mu\text{m}$ gewählt. Die Ausschnittsvergrößerung zeigt, dass es sich um scharf abgegrenzte Oxidlinien mit einer Plateaustruktur handelt (s. hierzu auch Abbildung 3.10). Die lokale Oxidation der Wasserstoff terminierten Oberfläche ist somit lateral scharf begrenzt. Die Linienbreite beträgt hier ca. 800 nm.

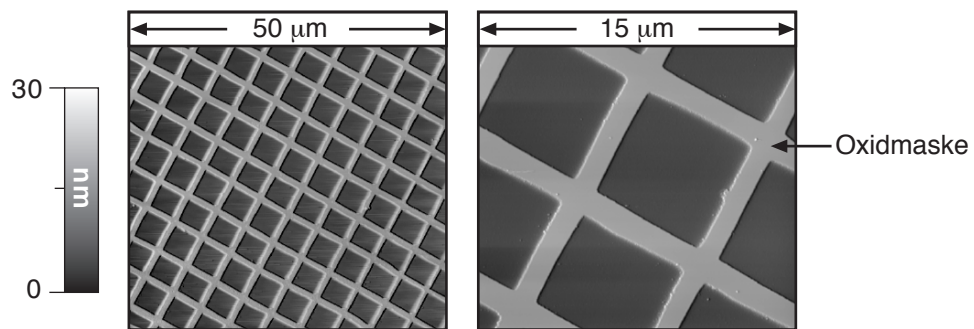


Abbildung 3.9: Topographieabbildungen eines lasererzeugten Oxidmusters auf einer Wasserstoff terminierten Si(100)-Oberfläche nach anisotropem Ätzen in wässr. KOH.

Es ist möglich, ein gleichmäßiges Oxidmuster mit einer Auflösung im Submikrometer-Bereich über einen vergleichsweise großen lateralen Bereich zu erzeugen. Abbildung 3.10 zeigt lichtmikroskopische Übersichtsaufnahmen sowie eine AFM-Aufnahme einer strukturierten Oberfläche. Auf einer Fläche von $2 \times 2\text{ mm}^2$ ist ein Muster von Oxidlinien erzeugt worden. Der Linienabstand betrug $10\text{ }\mu\text{m}$. Die Linienbreite lag in diesem Fall bei ca. 600 nm.

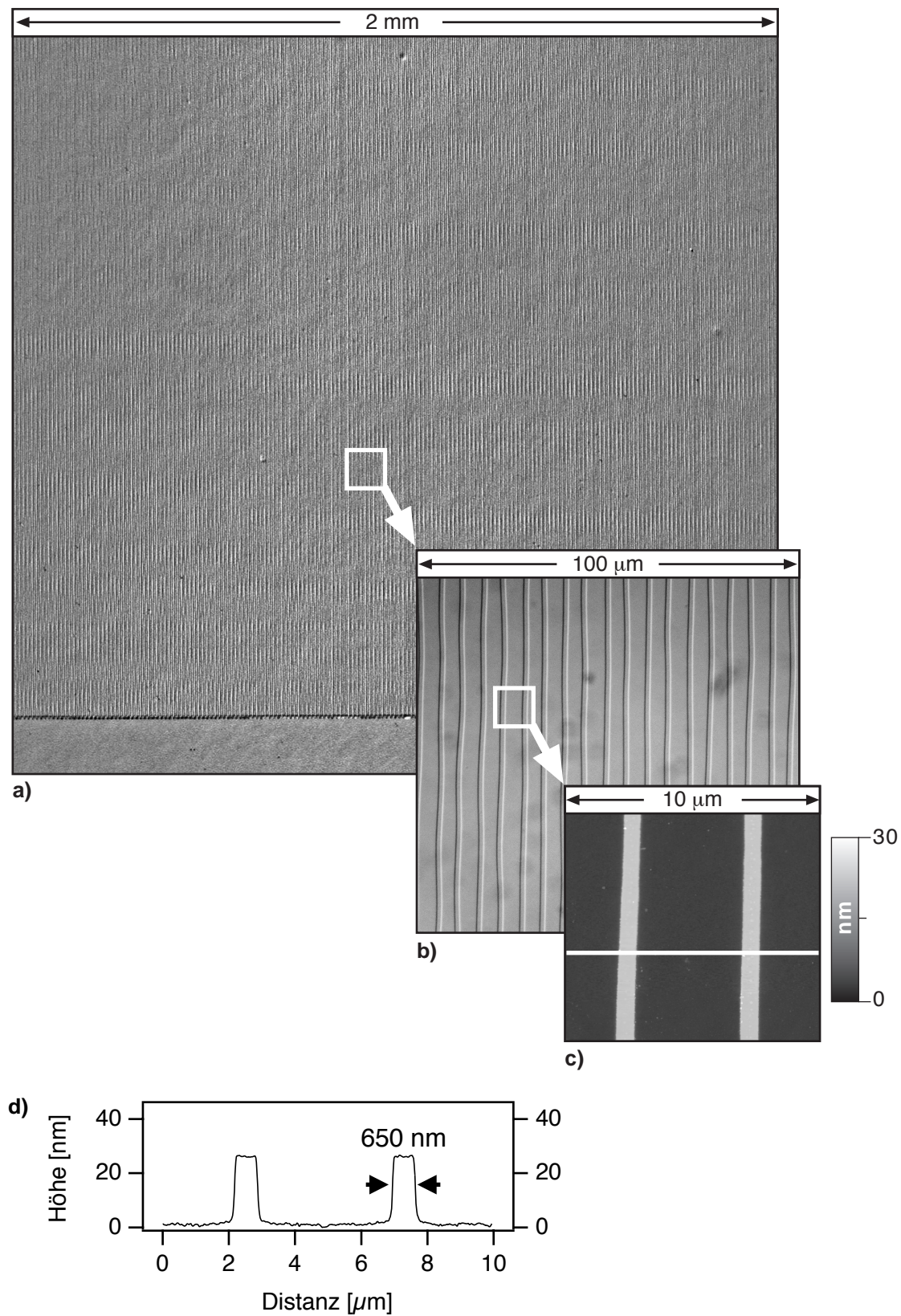


Abbildung 3.10: Lichtmikroskopische Aufnahmen (a, b) und AFM-Aufnahme (c) einer $2 \times 2 \text{ mm}^2$ großen Oxidstruktur auf einer Wasserstoff terminierten Oberfläche nach anisotropem Ätzen in wässr. KOH. Die Position des Höhenprofils (d) ist in (c) als weisser Balken markiert.

3.2.2 Strukturierung der nativen Siliziumoxidoberfläche

Die zuvor besprochenen ODS-Beschichtungen des lasererzeugten Oxids auf der Wasserstoff terminierten Siliziumoberfläche haben gezeigt, dass eine ausreichend hohe Dichte an Silanolgruppen auf der Oxidoberfläche für das Aufwachsen einer ODS-Monoschicht notwendig ist. Dies ist für unstrukturierte Oberflächen seit Längerem bekannt (s. Kap. 1.2.1). Somit sollte bei lokaler Dehydroxylierung eine Passivierung der entsprechenden Bereiche gegenüber der OTS-Adsorption erfolgen. Die thermische Dehydroxylierung wird hier lokal durch den fokussierten Laserspot induziert. Bei Temperaturen oberhalb von 1000 K entsteht eine hydrophobe Oxidstruktur mit einer sehr geringen Dichte an Silanolgruppen (s. Kap. 1.3.2) [GRA93, WOV95]. Durch die Kondensation von Wasserdampf auf der strukturierten Oberfläche kann der hydrophobe Charakter der erzeugten Oxidlinien verdeutlicht werden (Abbildung 3.11). Es entsteht ein dem hydrophobem Gitter entsprechendes Muster aus kondensierten Wassertröpfchen. Ein solches Muster mit einer Periodizität von einigen Mikrometern ist u.a. bereits erfolgreich als Beugungsgitter für Licht verwendet worden [KUM94].

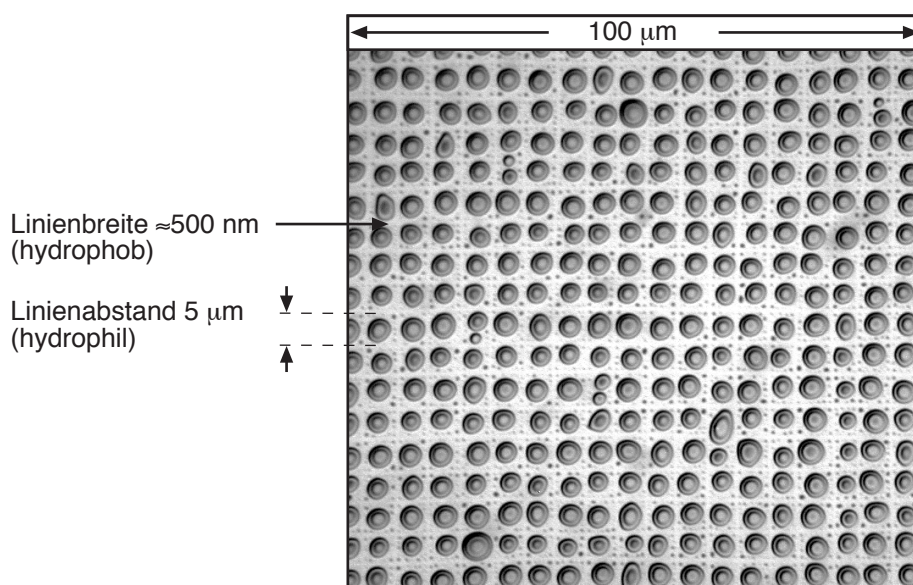


Abbildung 3.11: Benetzungsverhalten einer hydroxylierten Siliziumoxidoberfläche durch Wasser nach der laserinduzierten Erzeugung eines Gittermusters aus hydrophoben Oxidlinien. Bei einer Temperatur von ca. 5 °C bilden sich durch Kondensation von Luftfeuchtigkeit Wassertröpfchen auf den hydrophilen Zwischenräumen, während die hydrophoben Linien weitgehend unbenetzt bleiben (lichtmikroskopische Aufnahme).

Bei der anschließenden Beschichtung bildet sich nun auf den hydrophilen Oxidbereichen eine ODS-Monoschicht aus, wohingegen die hydrophobe Oxidstruktur inert gegenüber dieser Reaktion ist. Auf diese Weise kann eine partielle Funktionalisierung der

Oxidoberfläche durch selektives Aufwachsen einer ODS-Monoschicht durchgeführt werden. Abbildung 3.12 verdeutlicht schematisch das Prozedere. Die derart strukturierte ODS-Monoschicht stellt das komplementäre Gegenstück zu der durch lokale Oxidation der Wasserstoff terminierten Oberfläche erzeugten Monoschicht dar.

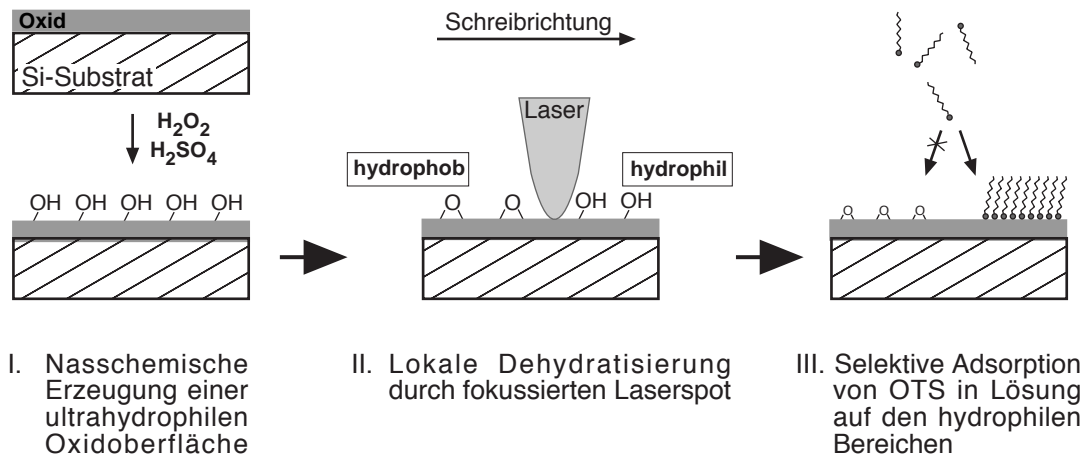


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der thermischen Dehydroxylierung einer hydroxylierten Siliziumoxidoberfläche durch lokales Erwärmen mit Hilfe des Laserspots. Bei einer anschließenden Beschichtung findet eine selektive Ausbildung der ODS-Monoschicht statt.

Die Laserstrukturierung wurde auf Si(100)-Wafern mit einer nativen Oxidschicht durchgeführt. Vor der Beschichtung wurde auf den Substraten durch Behandlung mit Piranha-Lösung eine maximale Dichte an Silanolgruppen erzeugt (s. Kap. 2.3.1). Dies schafft eine ultrahydrophile Oberfläche. Im Anschluss an die Strukturierung wurden die Substrate in einer OTS-Lösung beschichtet (s. Kap. 2.3.5). Die Beschichtungszeiten wurden so gewählt, dass die Bildung der ODS-Monoschicht im Stadium des Inselwachstums gestoppt wurde. Dies erleichtert die rasterkraftmikroskopische Charakterisierung. Abbildung 3.13 zeigt AFM-Aufnahmen von derart präparierten Substraten nach der ODS-Beschichtung.⁴⁰ Mit Hilfe der Laserstrukturierung wurden Gittermuster aus hydrophoben Oxidlinien auf der Oberfläche erzeugt. Abbildung 3.13 a zeigt die Topographie auf einem $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ großen Bereich sowie eine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ Ausschnittsvergrößerung. Es wurde ein Linienabstand von $5 \mu\text{m}$ gewählt. Die Linienbreite liegt zwischen 400 und 600 nm. Die hydrophoben Linien sind inert gegenüber der ODS-Beschichtung. Die unbeschichteten Linien sind in der Topographieabbildung deutlich als dunkle Bereiche zu erkennen.⁴¹ Auf den weiterhin hydrophilen Bereichen wächst hingegen eine

40. Die Charakterisierung der strukturierten Oberfläche vor der ODS-Beschichtung war mittels AFM leider nicht möglich. Auf den ultrahydrophilen Bereichen bildet sich an Luft ein starker Wasserfilm. Dieser verursachte einen steten Abriss des Kontaktes zwischen AFM-Spitze und Substratoberfläche.

41. Homogenes Schichtwachstum auf den Linien kann praktisch ausgeschlossen werden. Die nähere Diskussion wird im Folgenden geführt.

ODS-Monoschicht in Form charakteristischer Inseln auf. Diese stellen sich als helle Bereiche in der Topographieabbildung dar. Die unbeschichteten Linien sind von den beschichteten Bereichen vergleichsweise scharf abgegrenzt. An den Linienrändern kommt es teilweise zu einem "Überwachsen" durch ODS-Inseln. Dies beschränkt sich jedoch auf einen Randbereich von ca. 80 nm.

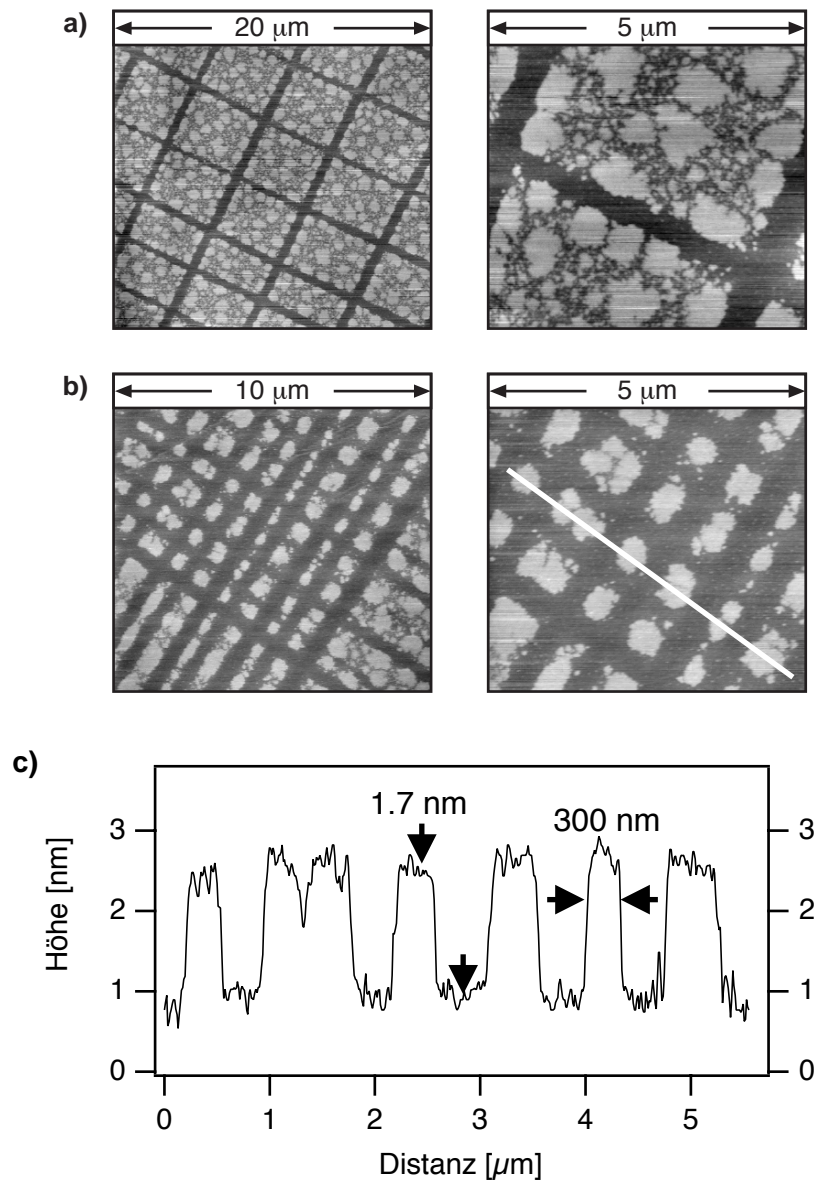


Abbildung 3.13: Topographieaufnahmen einer gemäß Abbildung 3.12 strukturierten ODS-Monoschicht. Der Linienabstand beträgt 5 μm (a) bzw. 1 μm (b). Dargestellt sind jeweils zwei unterschiedliche Scangrößen. Die Position des Höhenprofils (c) ist in der entsprechenden Topographieabbildung als weisser Balken gekennzeichnet.

Wird der Linienabstand verkleinert, so ist das Aufwachsen isolierter ODS-Inseln möglich. Abbildung 3.13 b zeigt einen 10 x 10 μm^2 großen Bereich sowie eine Aus-

schnittsvergrößerung von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Der Linienabstand wurde auf $1 \mu\text{m}$ reduziert. Bei einer ungefähren Linienbreite von 500 nm schließen die hydrophoben Linien hydrophile Bereiche mit einer ungefähren Fläche von $0.25 \mu\text{m}^2$ ein. Wie die Ausschnittsvergrößerung zeigt, bilden sich auf diesen Bereichen isolierte ODS-Inseln der entsprechenden Größe aus. Die durchschnittliche Größe und die fraktale Form der Inseln sowie der Deckungsgrad stimmen weitgehend mit den unstrukturierten Substraten, welche unter den gleichen Parametern beschichtet wurden, überein. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass unter den hier gewählten Bedingungen das Wachstum der ODS-Monoschicht auf den reaktiven Bereichen der strukturierten Substrate analog zum Wachstum auf unstrukturierten Substraten verläuft. Die zur Dehydroxylierung benötigte Erwärmung der Oberfläche durch den Laserspot scheint somit lokal eng begrenzt zu sein. Es ist anhand der AFM-Aufnahmen kein signifikanter Einfluss auf das Wachstum der ODS-Monoschicht in den benachbarten Bereichen erkennbar. Ein ausgeprägter Einfluss auf die Bildung benachbarter ODS-Inseln zeigt sich lediglich bei sehr hohen, für die Strukturierung untypischen Laserleistungen und gleichzeitig langsamen Schreibgeschwindigkeiten. Es findet dann ein massiver Schmelzprozess statt, welcher das Inselwachstum im Bereich mehrerer Mikrometer beeinflusst (s. Anhang 5.5). Die lichtmikroskopische Aufnahme aus Abbildung 3.11 deutet ebenso auf eine scharfe Begrenzung der hydrophoben Linien bei der Wahl typischer Strukturierungsparameter hin. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich dort, dass die Linienränder durch vergleichsweise kleine Wassertröpfchen garniert sind und hierdurch relativ scharf begrenzt werden.

Der Linienabstand war zum Teil auf $0.7 - 0.8 \mu\text{m}$ reduziert (Abbildung 3.13 b). Hieraus resultiert eine variierende Größe der ODS-beschichteten Bereiche. Auf diese Weise ist es möglich, ODS-beschichtete Linien mit einer Breite von ca. 300 nm zu erzeugen (Abbildung 3.13 b und c). Bei einer weiteren Reduzierung des Linienabstandes konnte jedoch keine weitere Reduzierung der Breite der ODS-beschichteten Linien beobachtet werden. Unter den hier gewählten Beschichtungsparametern scheint eine Mindestgröße der hydrophilen Bereiche für die Ausbildung von ODS-Inseln erforderlich zu sein. Unterhalb dieser Grenze konnte keine Bildung von ODS-Inseln zwischen den hydrophoben Linien mehr beobachtet werden.

Vergleich der Wachstumsmodi auf unstrukturierten und strukturierten Substraten

Wie bereits diskutiert, kann die ODS-Monoschicht über zwei verschiedene Wachstumsmodi gebildet werden: Inselwachstum und homogenes Schichtwachstum (Kap. 1.2.1). Beide Wachstumsmodi können parallel auftreten. ODS-Inseln sind durch ihre charakteristische Form in den AFM-Aufnahmen leicht zu identifizieren. Die Charak-

terisierung der homogenen Phase mittels AFM gelingt auf unstrukturierten Substraten jedoch kaum. Abbildung 3.14 a zeigt die Topographieaufnahme einer unstrukturierten, nativen Oxidoberfläche, welche mit ODS-Inseln bedeckt ist. Im dazugehörigen Histogramm lässt sich erkennen, dass zwei Höhenniveaus vorhanden sind. Die Niveaus zeigen eine Differenz von ca. 0.8 nm. Das obere Niveau A kann zweifelsfrei den ODS-Inseln zugeordnet werden. Das untere Niveau B könnte von der Substratoberfläche stammen oder von einer zweiten ODS-Phase mit vergleichsweise geringer Höhe. Eine Unterscheidung ist anhand der Topographieaufnahme nicht möglich. Die mittels AFM bestimmten Inselhöhen unterliegen starken Schwankungen (s. Kap. 1.2.2). Die vergleichsweise geringe Inselhöhe von 0.8 nm kann daher nur einen Hinweis auf die Existenz einer zweiten Phase bieten. Entsprechende LFM-Aufnahmen zeigen sowohl zwischen ODS-Inseln und homogener Phase als auch zwischen ODS-Inseln und Substratoberfläche einen Kontrast. Dieser Kontrast fällt zwar unterschiedlich stark aus, kann jedoch auch nur einen Hinweis auf die Existenz einer zweiten Phase bieten.

Auf den strukturierten Substraten kann dagegen zwischen der Substratoberfläche und einer etwaig vorhandenen, homogenen ODS-Phase unterschieden werden. Abbildung 3.14 b zeigt die Topographieaufnahme eines strukturierten oxidischen Substrats nach der ODS-Beschichtung. Auf den zuvor hydrophilen Bereichen (hell) sind ODS-Inseln zu erkennen. Die hydrophoben Oxidlinien (dunkel) sind frei von ODS-Inseln. Darüber hinaus zeigt sich ein Kontrast zwischen den Linien und den Inselzwischenräumen. Das Histogramm zeigt drei Peaks entsprechend der drei Höhenniveaus. Die drei Niveaus sind im Höhenprofil gut zu erkennen. Das oberste Niveau A kann auch hier den ODS-Inseln zugeordnet werden. Das unterste Niveau C entspricht den unbeschichteten, hydrophoben Linien. Die Höhendifferenz beträgt 1.7 nm. Zusätzlich kann noch ein drittes Höhenniveau B beobachtet werden. Bezogen auf die Substratoberfläche besitzt es eine Höhe von 0.8 nm. Dieses Niveau kann durch eine zweite ODS-Phase zwischen den Inseln erklärt werden, welche durch homogenes Schichtwachstum entsteht. Es sei an dieser Stelle vermerkt, dass die durch AFM-Charakterisierung gewonnenen Höheninformationen hier sicherlich kritisch zu betrachten sind. Aufgrund der lateral unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften kann ein Übersprechen zwischen Reibungskontrast und Topographie nicht ausgeschlossen werden (s. hierzu Kap. 1.5.3). Die Ergebnisse werden jedoch im Folgenden bei der direkten Strukturierung der ODS-Monoschicht bestätigt (s. Kap. 3.2.3). In ihrer Gesamtheit ergeben damit die im Rahmen die-

ser Arbeit gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich der Existenz zweier unterschiedlicher ODS-Phasen ein weitgehend konsistentes Bild.

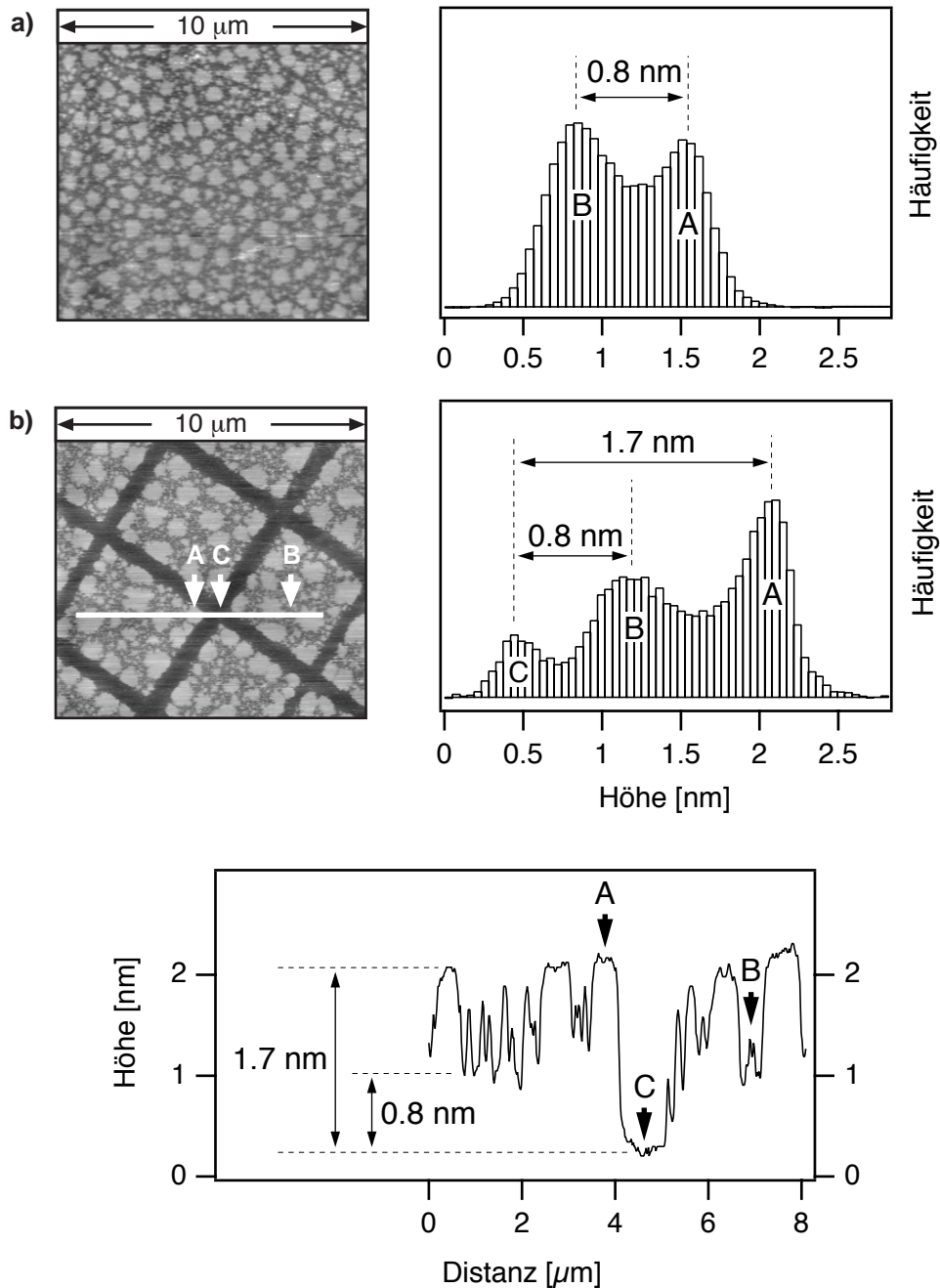


Abbildung 3.14: Topographische Aufnahmen von ODS-Inseln auf einem unstrukturierten Substrat (a) und einem strukturierten Substrat (b) mit entsprechenden Histogrammen. Die Position des Höhenprofils in Aufnahme (b) ist als weißer Balken markiert.

Dies erklärt die Inselhöhe auf den unstrukturierten Substraten von 0,8 nm (Abbildung 3.14 a). Die Höhe wurde nicht gegen die Substratoberfläche, sondern gegen eine zweite ODS-Phase gemessen. Unter dieser Annahme stimmen die Höhendifferen-

zen im Rahmen der Messgenauigkeit gut überein. Die Inselhöhe bezogen auf die Substratoberfläche beträgt 1.7 nm. Dies entspricht weitgehend der theoretisch zu erwartenden Höhe der ODS-Monoschicht von ca. 2 nm. Die Differenz kann auf eine unterschiedliche Ordnung der Moleküle auf der Oberfläche unter den hier gewählten Beschichtungsparametern hindeuten. Sie kann allerdings auch, wie zuvor bereits erläutert, in der Messmethode begründet liegen.

Es gilt zu beachten, dass das Verhältnis zwischen Inselwachstum und homogenem Schichtwachstum sehr empfindlich von den Beschichtungsparametern abhängt (s. Kap. 1.2.1). Insbesondere der Wassergehalt der Beschichtungslösung und die Beschichtungstemperatur haben maßgeblichen Einfluss darauf, welcher Wachstumsmodus dominiert. Dies erschwert einen quantitativen Vergleich der Inselhöhen unterschiedlicher Beschichtungsreihen. Die Ausbildung einer zweiten ODS-Phase über homogenes Schichtwachstum kann auch gänzlich unterbleiben. Desweiteren ist die Höhe der Monoschicht beim homogenen Schichtwachstum abhängig vom Bedeckungsgrad der Oberfläche. Es ist daher zu erwarten, dass die Höhendifferenz zu den ODS-Inseln mit steigendem Bedeckungsgrad abnimmt. Dies sollte bei einem Vergleich der Inselhöhen auf Substraten mit unterschiedlichem Bedeckungsgrad beachtet werden.

Nichtsdestoweniger zeigen die in Abbildung 3.14 dargestellten Messungen, dass unter den hier gewählten Beschichtungsbedingungen parallel zum Inselwachstum auch homogenes Schichtwachstum auftritt. Dies erklärt die zum Teil stark variierenden Werte bei der Höhenbestimmung der ODS-Inseln. Anhand der strukturierten Substrate ist eine Höhenmessung relativ zur Substratoberfläche möglich. Die Höhe der im Rahmen dieser Arbeit präparierten ODS-Inseln kann damit zu ca. 1.7 nm bestimmt werden. Die Inselhöhe von 1.7 nm stimmt mit der gemessenen Inselhöhe auf den strukturierten, Wasserstoffterminierten Substraten überein (Abbildung 3.7). Dies kann darauf hindeuten, dass auf den Wasserstoff terminierten Bereichen keine homogene ODS-Schicht ausgebildet wurde.⁴² Dies konnte eingangs anhand der AFM-Messungen nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden.

Charakterisierung der strukturierten ODS-Monoschicht mittels Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie (PEEM)

Bei der zuvor diskutierten Charakterisierung der strukturierten oxidischen Substrate deutet alles darauf hin, dass sich im Zuge des Wachstums der ODS-Monoschicht zwei unterschiedliche ODS-Phasen auf der Oberfläche ausbilden. Um dies zu verifizieren,

42. Es gilt allerdings zu beachten, dass es sich hierbei um einen Vergleich zweier unterschiedlicher Substrate handelt.

wurde exemplarisch ein strukturiertes, mit ODS-Inseln beschichtetes Siliziumoxidsubstrat ergänzend zur AFM-Charakterisierung mittels energieauflösender PEEM untersucht. Durch Anregung mit Licht geeigneter Wellenlänge werden dabei Photoelektronen aus dem Substrat herausgelöst und anschließend mittels einer Elektronenoptik auf einem sog. *Channelplate* abgebildet [SCH98]. Die Intensität der herausgelösten Elektronen hängt dabei maßgeblich von der Austrittsarbeit des Substrats ab.⁴³ Für eine detaillierte Beschreibung dieser Charakterisierungsmethode sei auf weiterführende Literatur verwiesen [BAU98].

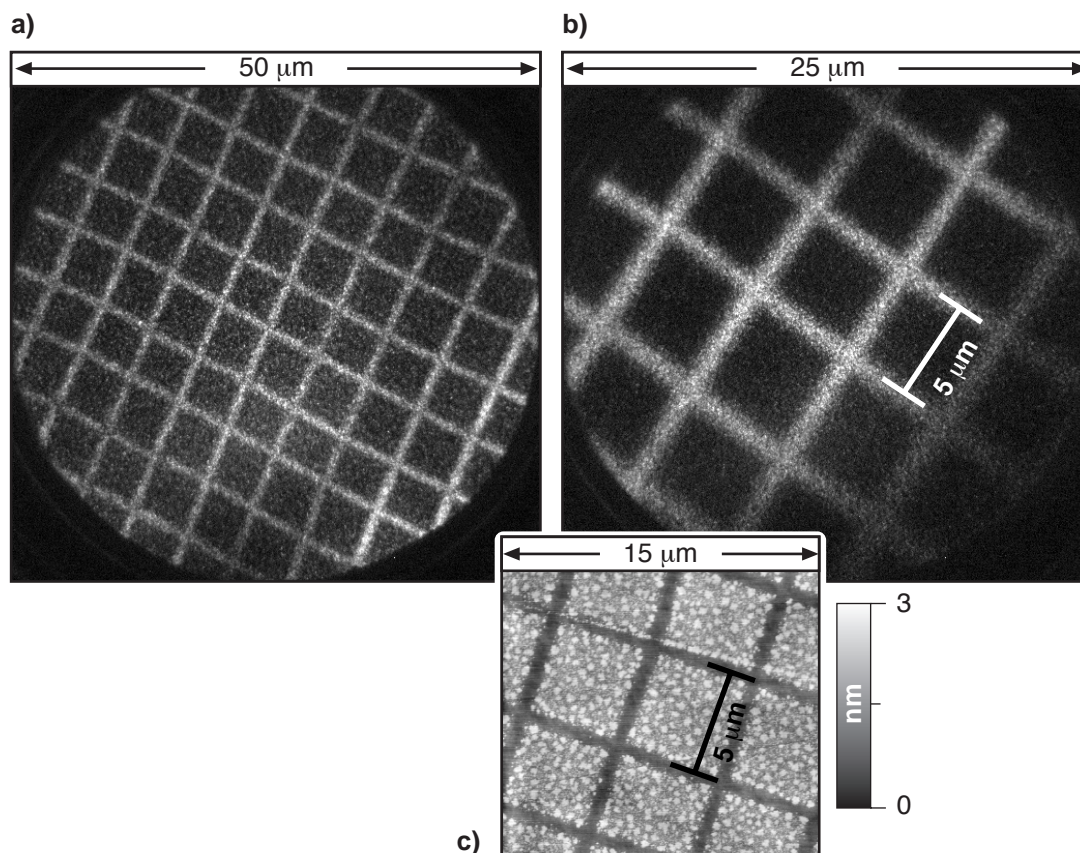


Abbildung 3.15: PEEM-Aufnahmen (a, b) einer strukturierten Siliziumoxidoberfläche mit anschließender ODS-Beschichtung sowie AFM-Aufnahme (c) der identischen Struktur. Als Anregungsquelle für die Photoemission wurde ein Hg-Dampflampe verwendet.⁴⁴

Abbildung 3.15 zeigt PEEM-Aufnahmen sowie eine AFM-Aufnahme eines strukturierten und beschichteten Substrats. Es wurde ein Gittermuster mit einem Linienabstand von 5 µm erzeugt. Die PEEM-Aufnahmen zeigen einen deutlichen Kontrast zwischen

43. Daneben hat die Zustandsdichte einen Einfluss auf die Intensität. Es konnte durch Variation der Anregungsenergie jedoch ausgeschlossen werden, dass dieser Effekt hier einen nennenswerten Einfluss besitzt.

44. Die PEEM-Aufnahmen sind entstanden in Kooperation mit F. Meyer zu Heringdorf, Fachbereich Physik der Universität Duisburg-Essen.

den unbeschichteten Oxidlinien und den ODS-beschichteten Bereichen. Aus den ODS-freien Oxidlinien werden Photoelektronen emittiert. Diese sind als helle Bereiche zu erkennen. Die Austrittsarbeit von kristallinem Siliziumdioxid beträgt 8.4 eV [LID95]. Dies liegt deutlich über der maximalen Anregungsenergie der verwendeten Hg-Dampflampe von 4.9 eV.⁴⁵ In diesem Fall handelt es sich jedoch um amorphes Oxid mit lokal variierender Dichte und Stöchiometrie, welches zusätzlich einen vergleichsweise hohen Grad an Kontamination durch Restspuren von organischem Material bei Strukturierung an Luft aufweisen dürfte. Dies kann die Austrittsarbeit deutlich verringern.⁴⁶ Daher ist es bei den hier durchgeführten Messungen wahrscheinlich, dass die emittierten Photoelektronen maßgeblich aus dem amorphen Oxid stammen und nicht aus dem darunterliegenden Siliziumsubstrat [MEY05]. Dessen Austrittsarbeit ist zwar mit ca. 5 eV deutlich geringer, jedoch ist die Eindringtiefe von Licht der Wellenlänge 246 nm zu gering, um bei einer Oxidschichtdicke von ca. 2 nm einen nennenswerten Strom von Photoelektronen aus dem Siliziumsubstrat zu erzeugen [SEA79].

Da die Austrittsarbeit der ODS-Monoschicht nicht bekannt ist, wird als Abschätzung die Ionisierungsenergie langkettiger n-Alkane verwendet. Diese liegen in etwa im Bereich zwischen 8 und 10 eV [LID95] und damit deutlich über der verwendeten Anregungsenergie. Die ODS-beschichteten Bereiche erscheinen daher in den PEEM-Aufnahmen erwartungsgemäß dunkel, d.h., dort werden keine Photoelektronen emittiert. Entscheidend ist nun, dass auf den ODS-beschichteten Bereichen kein Kontrast zwischen den ODS-Inseln und den umgebenden Bereichen auftritt. Dies ist ein weiteres Indiz für die Existenz einer zweiten ODS-Phase zwischen den ODS-Inseln. Aufgrund der hohen Austrittsarbeit werden aus beiden Phasen keine Photoelektronen emittiert. Befände sich zwischen den ODS-Inseln die adsorbatfreie Oxidoberfläche, so müssten die ODS-Inseln räumlich aufgelöst erscheinen.⁴⁷ Die mittels PEEM gewonnen Daten bestätigen somit die Ergebnisse der AFM-Charakterisierung.

3.2.3 Direkte Strukturierung der ODS-Monoschicht

Für die direkte Strukturierung kamen standardmäßig präparierte ODS-Monoschichten zum Einsatz (s. Kap. 2.3.5). Als Substrat diente Si(100) mit einer nativen Oxidschicht. Eine vereinfachte Darstellung des Prinzips der direkten Strukturierung zeigt Abbildung 3.16. Durch den fokussierten Laserspot wird eine lokale Zersetzung der

45. Das Spektrum der verwendeten Hg-Dampflampe zeigt Linien im Vis- und UV-Bereich bis hinunter zu einer Wellenlänge von 246 nm respektive 4.9 eV.

46. Persönliche Korrespondenz mit F. Meyer zu Heringdorf, Universität Duisburg-Essen.

47. Die laterale Auflösung des verwendeten PEEM wird bei einer Abbildung von $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ vom Auflösungsvermögen des CCD-Sensors bestimmt und beträgt in diesem Fall in etwa 50 nm.

ODS-Monoschicht induziert. Ein möglicher Reaktionsmechanismus wird in Kapitel 3.4 diskutiert.

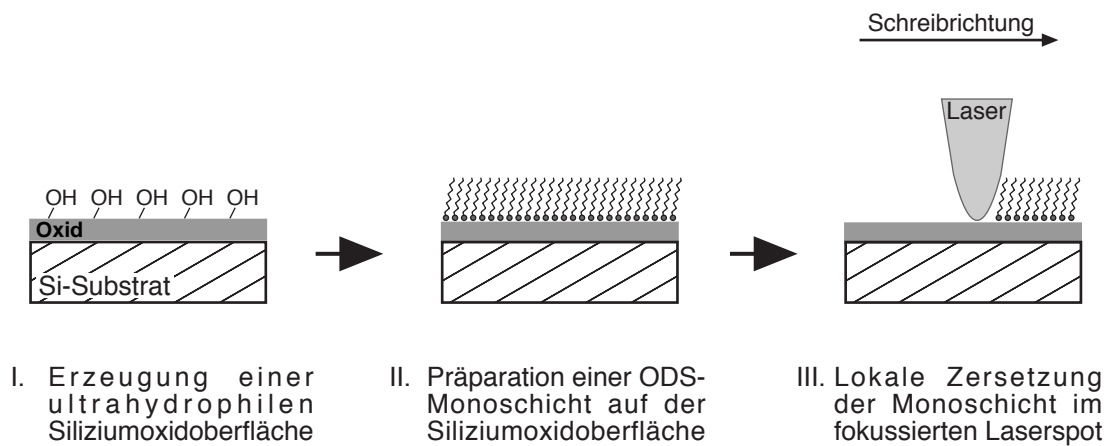


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung der direkten Laserstrukturierung einer ODS-Monoschicht.

Es wurde sowohl die direkte Strukturierung einer geschlossenen ODS-Monoschicht als auch einer mit ODS-Inseln beschichteten nativen Siliziumoxidoberfläche durchgeführt. Abbildung 3.17 a zeigt die Topographieaufnahme einer vollständigen ODS-Monoschicht nach der Strukturierung. Es wurde ein Gittermuster mit einem Linienabstand von $5\text{ }\mu\text{m}$ erzeugt. Die ODS-Monoschicht wurde auf den bestrahlten Bereichen entfernt (dunkle Linien). Unter der Annahme, dass die ODS-Monoschicht bis zur ursprünglichen Substratoberfläche abgetragen wird, kann die Höhe der vollständigen Monoschicht bestimmt werden. Das entsprechende Höhenprofil zeigt einen Topographieunterschied von 1.7 nm zwischen den Linien und der ODS-Monoschicht. Im Rahmen dieser Arbeit ergänzend durchgeführte Ellipsometrie-Messungen an vollständig ODS-bedeckten Substraten bestätigen eine Höhe der Monoschicht von $1.5\text{ -}2\text{ nm}$. Dies entspricht der Höhe von ODS-Inseln, wie sie im Rahmen dieser Arbeit sowohl auf unstrukturierten als auch auf strukturierten Substraten gefunden wurde (s. Kap. 3.1.1 sowie 3.2.2). Auf den angrenzenden Bereichen kann mittels AFM keine Veränderung der Monoschicht festgestellt werden. Bis an die Linienränder wird eine geschlossene Schicht konstanter Höhe gefunden. Die Oberflächenrauigkeit der Linien liegt im Bereich von $\pm 0.25\text{ nm}$ und entspricht damit in etwa der Oberflächenrauigkeit des Ausgangssubstrats.

Anhand von strukturierten ODS-Inseln lassen sich aufgrund ihrer charakteristischen Form Veränderungen in der Morphologie der Monoschicht leichter mittels AFM identifizieren. Abbildung 3.17 b zeigt Topographieaufnahmen eines derart strukturierten

Substrats. Die lasererzeugte Struktur hebt sich deutlich als dunkle Linien von den nach wie vor mit ODS-Inseln beschichteten Bereichen ab. Die Linienbreite beträgt etwa 600 nm bei einem Linienabstand von 2 μm . Die Rauigkeit der Oberfläche auf den erzeugten Linien entspricht weitgehend der Oberflächenrauigkeit des Ausgangssubstrats.

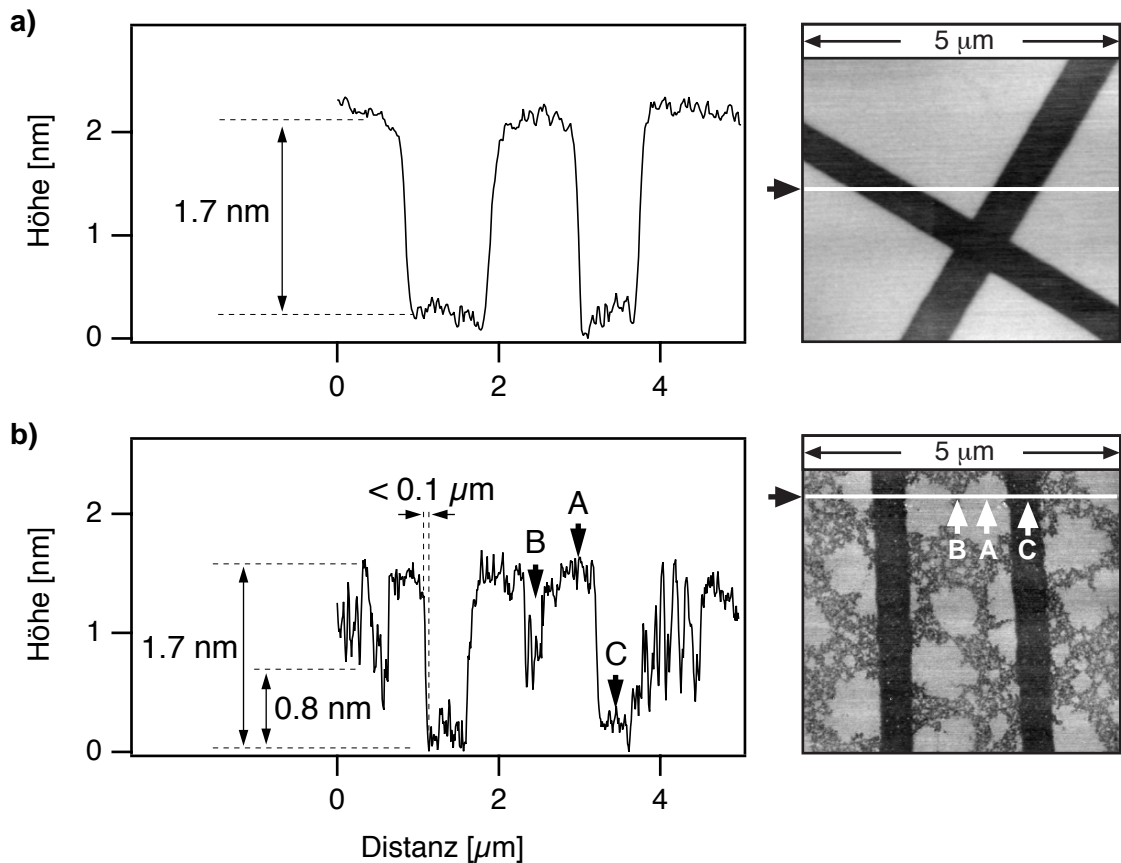


Abbildung 3.17: Topographieabbildungen sowie zugehörige Höhenprofile einer (a) vollständigen ODS-Monoschicht und (b) ODS-Inseln nach der direkten Laserstrukturierung.

Auf den Linien können keine ODS-Inseln mehr beobachtet werden, jedoch sind verbleibenden Reste der Inseln in den AFM-Aufnahmen zum Teil noch als schemenhafte Umrissse zu erkennen.⁴⁸ Wahrscheinlich erfolgt bei der lokalen Zersetzung der Monoschicht ein Bindungsbruch der Si-C-Bindungen zwischen dem Siloxannetzwerk und den Alkylketten. Es ist denkbar, dass das thermodynamisch stabilere Polysiloxannetzwerk auf der Substratoberfläche verbleibt. Die hieraus resultierende Höhendifferenz ist mit 0.1 - 0.2 nm vergleichsweise klein und liegt im Bereich der Oberflächenrauigkeit des

48. Auf dem vorliegenden Papierdruck der AFM-Aufnahmen wird der sehr kleine Kontrastunterschied nicht hinreichend aufgelöst. Daher sind die schemenhaften Umrissse der Inselreste kaum zu erkennen. Es sei jedoch erwähnt, dass es sich nicht um Artefakte handelt, die beispielsweise durch den Hintergrundsabzug erzeugt entstehen können.

Ausgangssubstrats. Da Reste des Polysiloxannetzwerks auf den Linien ansatzweise zu erkennen sind, kann davon ausgegangen werden, dass sich die ODS-freien Linien auf dem Höhenniveau des Ausgangssubstrats befinden. Bei einem Materialabtrag des Substrats wären verbleibende Polysiloxangruppen oder andere "Rückstände" von ODS-Inseln ebenso gänzlich entfernt worden.

Die Zersetzung der Monoschicht ist lokal eng begrenzt. Wie Abbildung 3.17 b zeigt, kann in den direkt an den Linien angrenzenden Bereichen keine Veränderung der Inselnform festgestellt werden. Im entsprechenden Höhenprofil ist zu erkennen, dass die ODS-Inseln eine konstante Höhe von 1.7 nm besitzen. Der Übergangsbereich zwischen den ODS-Inseln und den ODS-freien Linien beträgt weniger als 100 nm. Darüber hinaus kann anhand der AFM Messungen keine Veränderung der Morphologie der ODS-Inseln festgestellt werden. Die strukturierten Substrate erlauben die Bestimmung der Inselhöhen relativ zur Substratoberfläche, wie dies bereits zuvor geschehen ist (s. Kap. 3.2.2). Die hier vorliegenden Messungen bestätigen die dort gefundenen Ergebnisse. Im Höhenprofil werden drei unterschiedliche Höhenniveaus gefunden. Das oberste Niveau A kann eindeutig den ODS-Inseln zugeordnet werden. Das unterste Niveau C repräsentiert die entlang der Linien abgetragenen Bereiche und damit in etwa das Niveau der Substratoberfläche. Die Höhendifferenz von 1.7 nm stimmt mit der Höhe von ODS-Inseln überein, wie sie im Rahmen dieser Arbeit sowohl bei der Beschichtung der Oxidlinien auf den Wasserstoff terminierten Substraten (s. Kap. 3.2.1) als auch bei der Beschichtung der vorstrukturierten, oxidischen Substrate (s. Kap. 3.2.2) gefunden wurde. Auf den unstrukturierten Bereichen zwischen den ODS-Inseln existiert ein drittes Höhenniveau B. Die Höhendifferenz zur Substratoberfläche beträgt ca. 0.8 nm. Diese Differenz kann durch eine zweite ODS-Phase von vergleichsweise geringer Höhe erklärt werden, welche im Verlauf der Beschichtung durch homogenes Schichtwachstum entstanden ist. Die Bildung der ODS-Monoschicht findet unter den hier gewählten Beschichtungsbedingungen offensichtlich parallel über Inselwachstum und homogenes Schichtwachstum statt. Eine ausführliche Diskussion dieses Phänomens findet sich in Kapitel 3.2.2.

Abbildung 3.17 zeigt, dass die Strukturierung lokal sehr begrenzt ist. Wie zuvor erwähnt tritt ein Übergangsbereich von weniger als 100 nm auf. Verglichen mit der Linienbreite ist dieser Übergangsbereich vernachlässigbar klein. Die Größe dieses Übergangsbereiches scheint jedoch vom Alter der ODS-Monoschicht respektive der ODS-Inseln abzuhängen. Das in Abbildung 3.17 b gezeigte Substrat wurde etwa 48 h vor der Strukturierung beschichtet. Wird die Strukturierung an frisch präparierten ODS-Inseln durchgeführt, so ist der Übergangsbereich deutlich ausgeprägter. Abbildung 3.18 zeigt die Topographieaufnahme eines Substrats, welches ca. 30 min

nach der Beschichtung strukturiert wurde. Deutlich ist ein diffuser Übergangsbereich zwischen den entlang der Linien abgetragenen Bereichen und den angrenzenden ODS-Inseln von 1.5 - 2 μm Breite zu erkennen.

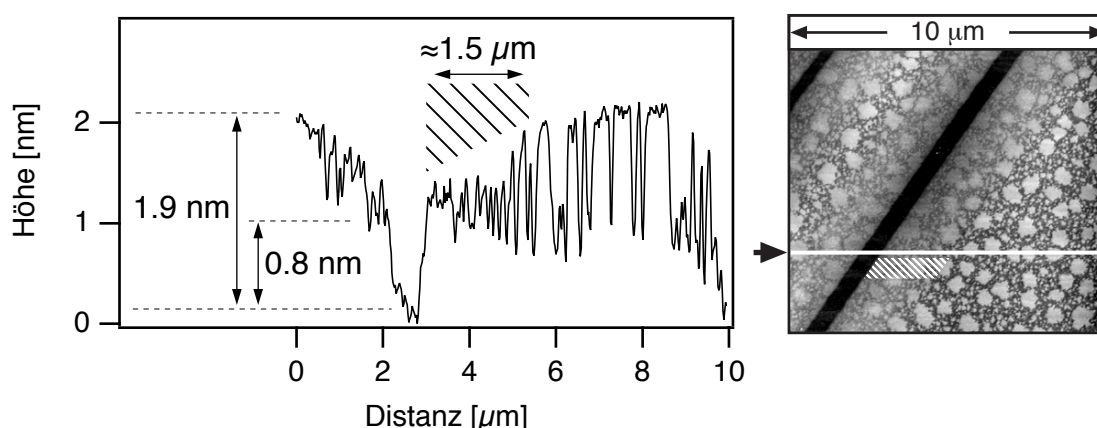


Abbildung 3.18: Topographieaufnahme sowie zugehöriges Höhenprofil von ODS-Inseln nach der direkten Laserstrukturierung. Die Strukturierung wurde dabei ca. 30 min nach der ODS-Beschichtung durchgeführt.

Das Höhenprofil zeigt, dass die Höhe der ODS-Inseln in hinreichend großem Abstand von den Linien konstant bei 1.9 nm liegt. Im Übergangsbereich fällt die Höhe jedoch kontinuierlich ab. In diesem Bereich kommt es offensichtlich zu Veränderungen der Molekülordnung innerhalb der Inseln. Dies kann bei frisch präparierten ODS-Monoschichten auf die nicht abgeschlossene Polykondensation der Silanolmoleküle zurückgeführt werden. In diesem Stadium besitzen die Silanolmoleküle aufgrund der fehlenden kovalenten Substratanbindung bzw. Quervernetzung eine gewisse Mobilität (s. auch Kap. 1.2.1). Diese hat verglichen mit der vollständig kondensierten Monoschicht eine geringere thermische Stabilität der ODS-Inseln zur Folge. Während dieser Phase kann durch den Strukturierungsprozess vergleichsweise leicht eine Modifikation der Inseln in den angrenzenden Bereichen erfolgen. Es konnte gezeigt werden, dass sich Silanolmoleküle innerhalb der ODS-Inseln bei Temperaturerhöhung auf 60 $^{\circ}\text{C}$ zu einer ungeordneten Phase umbilden [SUN00]. Dabei reduziert sich die Höhe der ODS-Inseln. Mit zunehmendem Alter der Inseln schreitet die Polykondensation voran und die Silanolmoleküle werden immobilisiert. Sung et al. fanden, dass diese Immobilisierung nach ca. 10 min bei Raumtemperatur weitgehend abgeschlossen ist. Es ist aber durchaus denkbar, dass die Immobilisierungsphase der Silanolmoleküle durch Wahl anderer Beschichtungsbedingungen deutlich verlängert wird. Die in Abbildung 3.17 sowie Abbildung 3.18 dargestellten strukturierten Substrate legen nahe, dass die Polykondensation bei den im

Rahmen dieser Arbeit gewählten Beschichtungsparametern in einem Zeitrahmen von einigen Stunden stattfindet. Die im Folgenden durchgeführten Strukturierungen wurden daher an ODS-Monoschichten respektive ODS-Inseln mit einem Mindestalter von 48 h durchgeführt.

3.3 Laterales Auflösungsvermögen

Zur Bestimmung des lateralen Auflösungsvermögens wurde die Linienbreite in Abhängigkeit von der Schreibgeschwindigkeit und der Laserleistung vermessen. Die Vorgehensweise war dabei für die drei verschiedenen Strukturierungsvarianten identisch:

Es wurden Linienmuster von 22 parallelen Linien geschrieben. Der Linienabstand richtete sich nach der zu erwartenden Linienbreite und betrug typischerweise 1 - 5 μm . Die Schreibgeschwindigkeit wurde schrittweise von Linie zu Linie von 0.1 bis 25 mm/s variiert. Auf diese Weise wurden mehrere Strukturen bei unterschiedlichen Laserleistungen erzeugt. Die Strukturierung wurde sowohl mit dem Transmissionsobjektiv NA 0.25 als auch mit dem Transmissionsobjektiv NA 0.65 durchgeführt.

Die Linienbreite hängt erwartungsgemäß ebenfalls von der Größe des fokussierten Laserspots und damit von der z-Position des Objektivs ab. Die Fokustiefe beträgt je nach verwendetem Objektiv nur wenige Mikrometer (s. Tabelle 2.1). Eine leichte Verkipfung der Substratoberfläche während der Strukturierung verändert somit die Spotgröße auf der Substratoberfläche. Um den Einfluss auf die durchgeführten Messungen zu minimieren, wurde beim Schreiben jeder einzelnen Linie gleichzeitig die Position des fokussierenden Objektivs um $\pm 2 \mu\text{m}$ auf 10 μm Schreibweg kontinuierlich derart variiert, dass die Fokusebene mit der Substratoberfläche durchfahren wurde. Abbildung 3.19 a zeigt exemplarisch die Abhängigkeit der Linienbreite von der Fokusposition für die Strukturierung der Wasserstoff terminierten Siliziumoberfläche. In der Topographieabbildung b ist deutlich zu erkennen (markiert durch weisse Pfeile), dass mit zunehmendem Abstand von der Fokusebene die Oxidlinien schmal auslaufen bis schließlich keine Strukturierung mehr erfolgt. Das Höhenprofil c zeigt, dass die Höhe der Oxidlinien ab einer bestimmten Distanz von der Fokusebene rasch abnimmt (A). Die lokale Oxidation war dort unvollständig und konnte dem anschließenden Ätzprozess nicht standhalten. Die im folgenden dargestellten Linienbreiten wurden daher grundsätzlich an der (lateral) breitesten Stelle

der jeweiligen Oxidlinie vermessen. Dies entspricht in etwa der Position des Profils d. Dort ist davon auszugehen, dass sich die Substratoberfläche in der Fokusebene befindet.

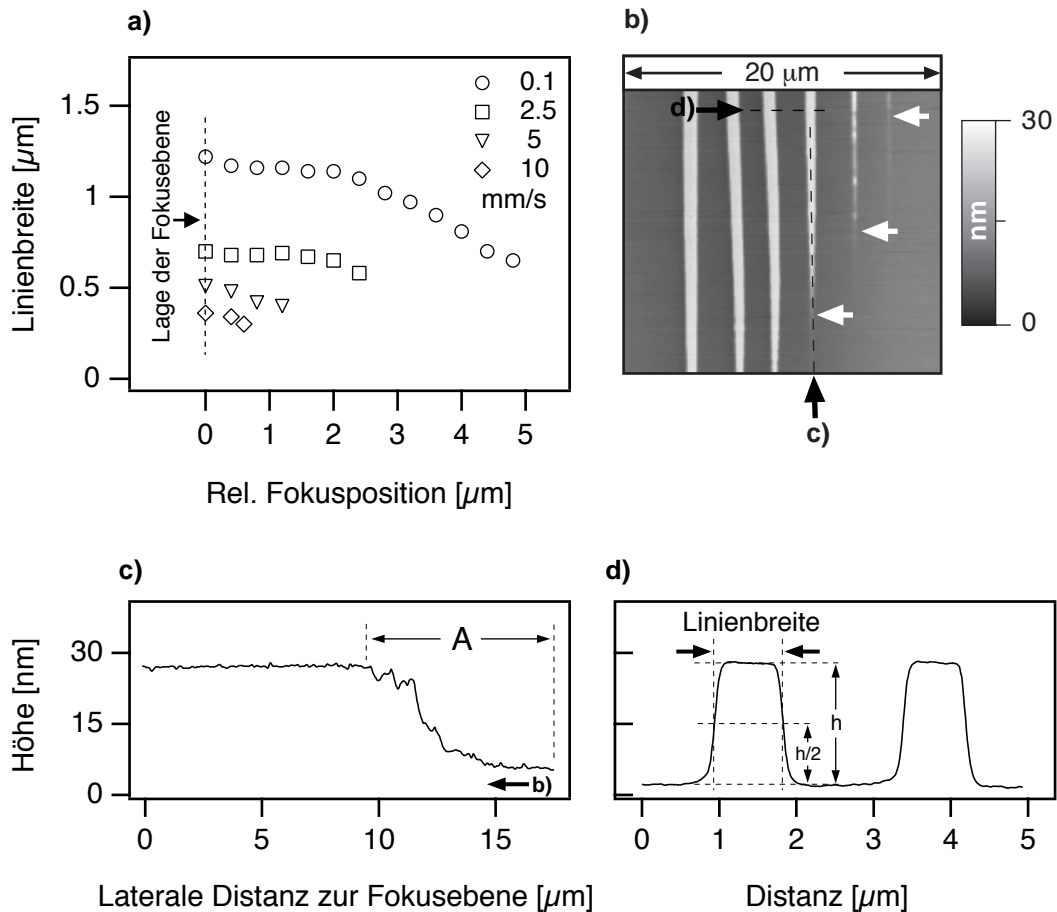


Abbildung 3.19: (a) Abhängigkeit der Linienbreite von der Fokusposition für unterschiedliche Schreibgeschwindigkeiten bei konstanter Laserleistung von 320 mW. (b) Topographieaufnahme einer strukturierten, Wasserstoff terminierten Siliziumoberfläche nach anisotropem Ätzen in wässr. KOH. (c)-(d) Höhenprofil zu Abbildung b. Erklärung siehe Text.

Die Basis der Linien ist mit zunehmender Ätztiefe verbreitert. Es entsteht zu beiden Seiten ein Übergangsbereich von etwa 100 - 150 nm. Dieser ist nahezu unabhängig von der Gesamtbreite der Linien. Die Orientierung der kristallographischen Ebenen beim anisotropen Ätzprozess bedingt mit zunehmender Ätztiefe eine Verbreiterung der Linienbasis, welche in etwa der Ätztiefe entspricht (s. Kap. 1.3.4). Durch diesen Effekt allein kann die hier auftretende Verbreiterung jedoch nicht erklärt werden. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass in den Randbereichen der Linien während der Strukturierung nur eine partielle Oxidation induziert wurde. In diesem Fall nimmt dort die Wasserstoffbelegung der Oberfläche mit zunehmendem Abstand vom Linienrand zu. Beim darauffolgenden Ätzprozess wird nun die partielle Oxidmaske mit zunehmender Ätzzeit sukzessive abge-

baut, bis die vollständig oxidierten Bereiche erreicht sind. Da es sich bei der partiellen Oxidation um einen vergleichsweise schlecht definierten Zustand handelt, wurden die Linienbreiten grundsätzlich auf der halben Linienhöhe vermessen (Abbildung 3.19 d). Für die folgende quantitative Auswertung bietet sich diese Definition an, da die Linienbreite in diesem Bereich vergleichsweise unempfindlich auf eine Veränderung der vertikalen Messposition reagiert. Darüber hinaus kann in diesem Bereich der Einfluss der Spitzengeometrie der AFM-Messspitze vernachlässigt werden.⁴⁹

3.3.1 Strukturierung der Wasserstoff terminierten Siliziumoberfläche

Abbildung 3.20 zeigt exemplarisch die Topographieabbildung einer Linienstruktur nach anisotropem Ätzen in wässriger KOH. Die Schreibgeschwindigkeit wurde bei konstanter Laserleistung schrittweise erhöht.

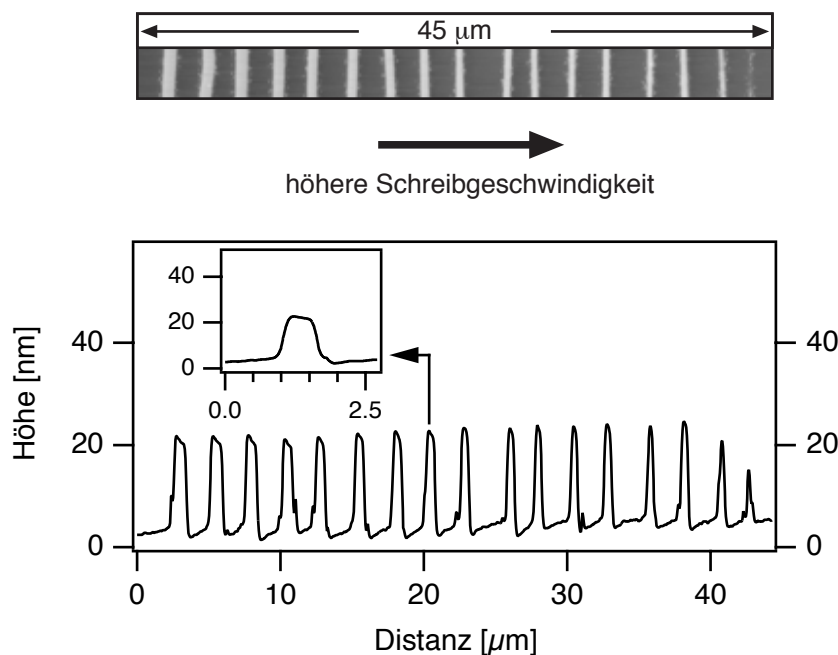


Abbildung 3.20: Ausschnitt aus einer Topographieaufnahme sowie Höhenprofil der Oxidlinien erzeugt bei unterschiedlichen Schreibgeschwindigkeiten, hier exemplarisch von 0.1 bis 8 mm/s. (Laserleistung 313 mW, Objektiv NA 0.25). Der hervorgehobene Ausschnitt im Höhenprofil verdeutlicht die Plateau-Struktur der Linien.

49. Bei Linienbreiten in der Größenordnung von einigen Hundert Nanometern ist ohnehin kein signifikanter Einfluss des Spitzenradius zu erwarten.

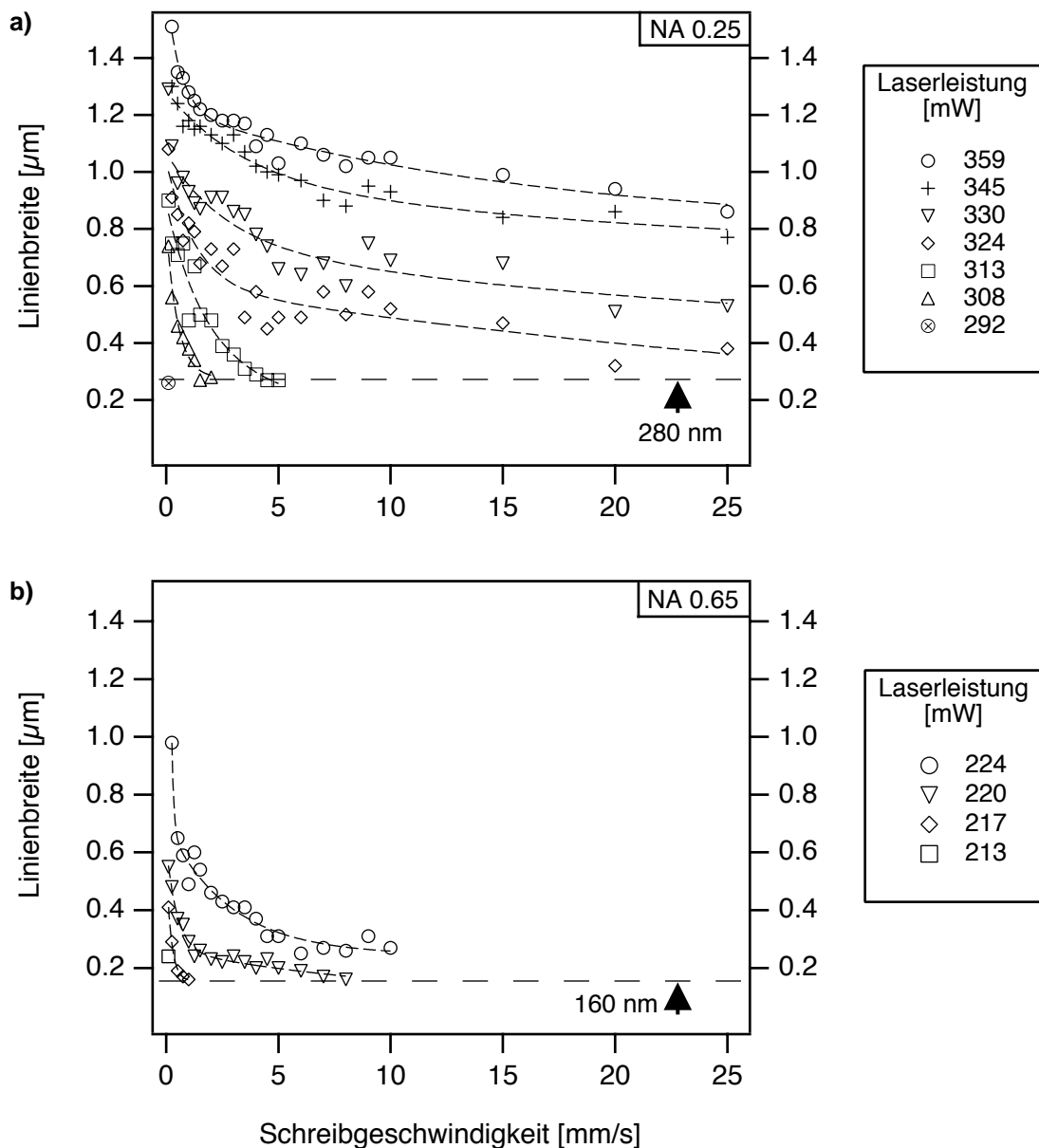


Abbildung 3.21: Abhängigkeit der Linienbreite von der Schreibgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Laserleistungen. Zur Fokussierung wurden die Objektive mit NA 0.25 (a) bzw. NA 0.65 (b) verwendet. Die gestrichelten Linien dienen der Orientierung. Als Substrat wurde eine Wasserstoffterminierte Si(100)-Oberfläche verwendet.

Für das Objektiv NA 0.25 wurde die Laserleistung zwischen 292 mW und 359 mW variiert. Wie Abbildung 3.21 a zeigt, nimmt bei konstanter Schreibgeschwindigkeit die Linienbreite mit abnehmender Laserleistung ab. Dabei zeigen die Linienbreiten bei Laserleistungen zwischen 324 und 359 mW einen prinzipiell gleichen Verlauf. Bei hohen Laserleistungen und niedrigen Schreibgeschwindigkeiten sind Linienbreiten von über ei-

nem Mikrometer zu erreichen. Die Linienbreite sinkt mit zunehmender Schreibgeschwindigkeit. Dabei fällt sie zunächst im Bereich von 0.1 bis ca. 5 mm/s stark ab, während sie sich bei höheren Schreibgeschwindigkeiten bis 25 mm/s nur noch geringfügig ändert.⁵⁰ Auch bei einer geringeren Laserleistung von 308 mW fällt die Linienbreite mit steigender Schreibgeschwindigkeit. Oberhalb einer Schreibgeschwindigkeit von 2 mm/s konnten jedoch keine Linien mehr erzeugt werden. Bei einer weiteren Reduzierung der Laserleistung auf 292 mW konnte die Strukturierung nur noch bei der niedrigsten gewählten Schreibgeschwindigkeit von 0.1 mm/s durchgeführt werden. Unterhalb von 292 mW war keine Strukturierung mehr möglich. Die minimal, mit diesem Versuchsaufbau erreichbare Linienbreite liegt bei ca. 280 nm. Unterhalb von 280 nm scheint der Prozess unabhängig von den hier verwendeten Parametern abzubrechen.

Verglichen mit dem Objektiv NA 0.25 (Abbildung 3.21 a) zeigen sich bei Verwendung des höherfokussierenden Objektivs NA 0.65 (Abbildung 3.21 b) keine prinzipiellen Unterschiede in der Abhängigkeit der Linienbreite von der Laserleistung und der Schreibgeschwindigkeit. Allerdings sind die Intervalle für die Schreibgeschwindigkeit und die Laserleistung, in denen eine Strukturierung erfolgt, kleiner. Die Strukturierung konnte nur bis zu einer Schreibgeschwindigkeit von 10 mm/s erfolgreich durchgeführt werden. Die verwendeten Laserleistungen liegen erwartungsgemäß deutlich tiefer. Eine erfolgreiche Strukturierung konnte zwischen 213 und 224 mW durchgeführt werden. Mit zunehmender Schreibgeschwindigkeit fallen die Linienbreiten stärker ab. Bei einer Laserleistung von 220 mW erreicht die Linienbreite bereits ab Schreibgeschwindigkeiten von 2 mm/s ein nahezu konstantes Niveau. Unterhalb einer Laserleistung von 213 mW konnte auch

50. 25 mm/s ist gleichzeitig die maximale Schreibgeschwindigkeit.

bei niedrigen Schreibgeschwindigkeiten keine Strukturierung mehr durchgeführt werden. Die minimal erreichbare Linienbreite liegt bei 160 nm (Abbildung 3.22).

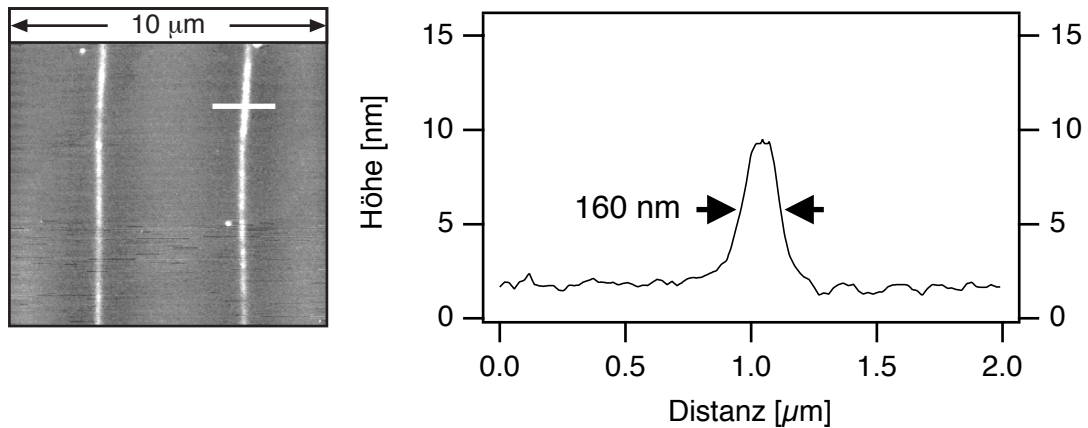


Abbildung 3.22: Topographieaufnahme und zugehöriges Höhenprofil einer strukturierten, Wasserstoff terminierten Siliziumoberfläche nach Ätzen in wässr. KOH. Die Position des Höhenprofils ist in der Topographieaufnahme als weisser Balken markiert. Die gemessene Linienbreite markiert das untere Limit der im Rahmen dieser Arbeit erzeugten homogenen Oxidlinien.

Die Erzeugung homogener, d.h. scharf begrenzter Oxidlinien, wie sie in Abbildung 3.9 gezeigt sind, ist nur in einem begrenzten Bereich von Laserleistung bzw. Schreibgeschwindigkeit möglich. Abbildung 3.23 zeigt die grob in drei unterschiedliche Typen einzuteilenden Arten von Oxidlinien, hier am Beispiel einer Strukturierung unter Verwendung des Objektivs NA 0.65. Bei hohen Laserleistungen oberhalb von 220 mW kommt es zur lokalen Schmelze des Siliziumsubstrats. Bei niedrigen Schreibgeschwindigkeiten von weniger als von 0.25 mm/s geht dies mit einem merklichen Materialabtrag einher. Dabei entsteht eine Doppellinie (a) von zum Teil mehreren Mikrometern Gesamtbreite. Bei Schreibgeschwindigkeiten oberhalb von 0.25 mm/s findet kein signifikanter Materialabtrag mehr statt. Es kann nur noch ein oberflächliches Anschmelzen des Substrats beobachtet werden. Es entstehen Schmelzlinien im Zentrum der Oxidlinien mit einer Breite von ca. 200 nm. Diese Breite scheint unabhängig von der Schreibgeschwindigkeit zu sein, sondern einzig von der Laserleistung abzuhängen (s. auch Kap. 3.4.1). Im Bereich zwischen 213 und 220 mW entsprechen die Oxidlinien dem, was im Rahmen dieser Arbeit als homogen bezeichnet wird (b). Sie besitzen eine gleichmäßige Plateau-Struktur. Dies deutet auf eine lokal homogene Oxidation hin, ohne dass erkennbare Schmelzprozesse stattfinden. Abbildung (c) zeigt eine sehr diffuse Oxidlinie, deren laterale Grenzen nicht mehr eindeutig zu bestimmen sind. Dieser Effekt wird durch niedrige Laserleistungen und hohe Schreibgeschwindigkeiten

begünstigt. Er tritt kurz vor dem gänzlichen Abbruch der Strukturierung auf. Diese diffusen Oxidlinien werden in Abbildung 3.21 nicht mehr berücksichtigt, da sie als Produkt einer unvollständigen lokalen Oxidation interpretiert werden können.⁵¹ Für das Objektiv NA 0.25 gelten die oben gemachten Aussagen analog. Das Intervall der Laserleistung für die Erzeugung homogener Oxidlinien reicht jedoch von 292 - 345 mW. Unterhalb von 292 mW bricht die Strukturierung ab, bei Leistungen von 345 mW oder darüber setzt bereits die lokale Schmelze des Substrats mit einem merklichen Materialabtrag ein.

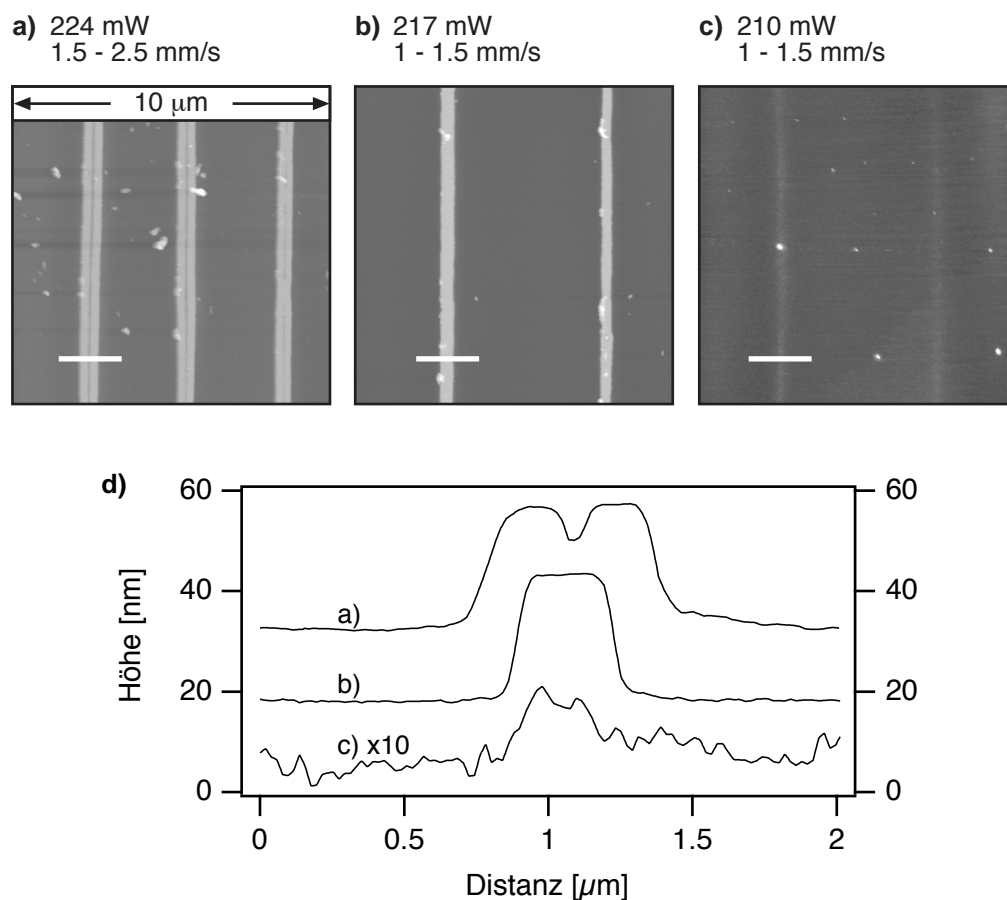


Abbildung 3.23: Abhängig von den bei der Strukturierung verwendeten Parametern sind nach dem Ätzprozess unterschiedliche Arten von Oxidlinien zu beobachten, hier dargestellt für das Objektiv NA 0.65. Die Position der unter (d) dargestellten Profile sind in den Topographieabbildungen (a) - (c) als weiße Balken markiert. Erklärung siehe Text.

3.3.2 Strukturierung der nativen Siliziumoxidoberfläche

Abbildung 3.24 zeigt exemplarisch einen Ausschnitt aus einer Topographieaufnahme eines strukturierten Substrats mit nativer Oxidschicht nach der ODS-Beschichtung.

51. Hierbei kann das erzeugte Oxid dem anisotropen Ätzprozess nicht als Maske standhalten.

Die Beschichtung wurde im Stadium des Inselwachstums gestoppt. Das Wachstum von ODS-Inseln auf den hydrophilen, nicht bestrahlten Bereichen ist deutlich zu erkennen.

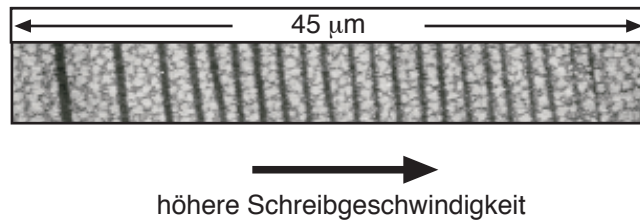


Abbildung 3.24: Ausschnitt aus einer Topographieaufnahme eines strukturierten Substrats mit nativer Oxidschicht nach der ODS-Beschichtung. Die Linien sind bei unterschiedlichen Schreibgeschwindigkeiten von 0.1 - 25 mm/s erzeugt worden (Laserleistung 324 mW, Objektiv NA 0.25). Mit zunehmender Schreibgeschwindigkeit ist deutlich die Abnahme der Linienbreite zu erkennen.

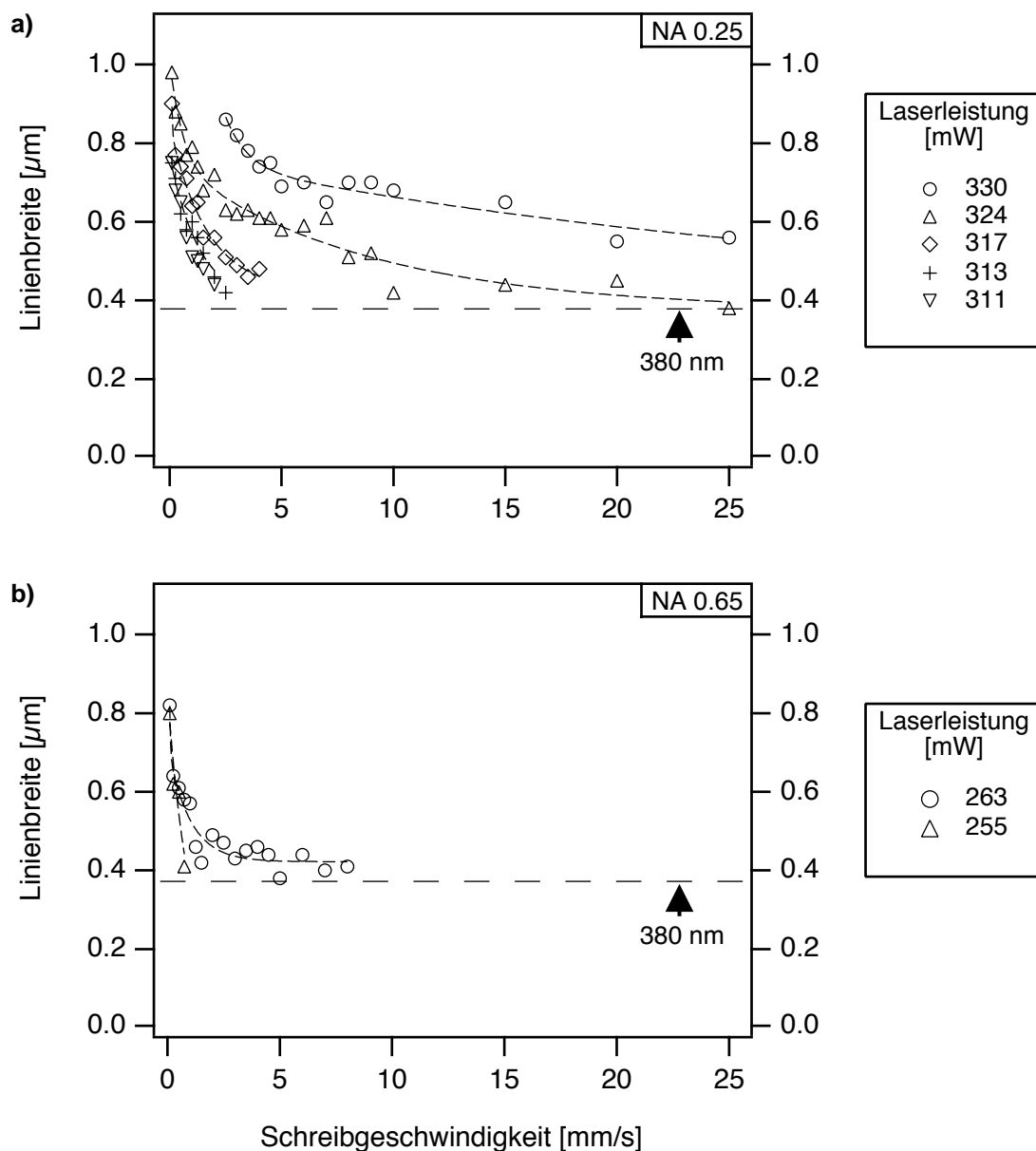


Abbildung 3.25: Abhängigkeit der Linienbreite von der Schreibgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Laserleistungen unter Verwendung der Transmissionsobjektive NA 0.25 (a) und NA 0.65 (b). Die gestrichelten Linien dienen der Orientierung. Als Substrat kam Si(100) mit einer nativen Oxidschicht zum Einsatz.

Bei Verwendung des Transmissionsobjektivs NA 0.25 wurde die Laserleistung von 311 bis 330 mW variiert. Wie Abbildung 3.25 a zeigt, nimmt die Linienbreite mit sinkender Laserleistung ab, ebenso fällt sie mit steigender Schreibgeschwindigkeit. Der prinzipielle Verlauf ähnelt damit sehr dem in Abbildung 3.21 dargestellten Verlauf für die Strukturierung der Wasserstoff terminierten Substrate. Die minimalen Linienbreiten wurden hier bei der jeweils höchstmöglichen Schreibgeschwindigkeit erzielt. Die minimale

Linienbreite betrug dabei 380 nm. Unterhalb einer Laserleistung von 311 mW war selbst bei der niedrigsten Schreibgeschwindigkeit von 0.1 mm/s keine Strukturierung mehr möglich.

Bei Fokussierung mit dem Transmissionsobjektiv NA 0.65 (Abbildung 3.25 b) konnte nur für zwei der gewählten Laserleistungen eine erfolgreiche Strukturierung erzielt werden. Die Laserleistungen lagen mit 255 und 263 mW erwartungsgemäß tiefer als die unter Verwendung des Objektivs NA 0.25 benötigten Leistungen. Bei einer Laserleistung von 263 mW konnte die Strukturierung bis zu einer Schreibgeschwindigkeit von 8 mm/s durchgeführt. Der prinzipielle Verlauf entspricht weitgehend dem Verlauf bei Verwendung des Objektivs NA 0.25. Für eine Laserleistung von 255 mW konnte für Schreibgeschwindigkeiten zwischen 0.1 und 0.75 mm/s eine erfolgreiche Strukturierung beobachtet werden. Bei niedrigeren Laserleistungen war selbst bei einer Schreibgeschwindigkeit von 0.1 mm/s keine Strukturierung mehr möglich. Die minimale Linienbreite beträgt ca. 380 nm. Verglichen mit dem Transmissionsobjektiv NA 0.25 konnte die minimale Linienbreite damit durch Verwendung des höherfokussierenden Objektivs überraschenderweise nicht reduziert werden. Es ist möglich, dass die Spotgröße in der Fokusebene in diesem Fall über der in Kapitel 2.2.2 angegebenen Spotgröße lag.

Die Linienbreite kann nicht beliebig durch die Wahl höherer Laserleistungen gesteigert werden, ohne dass eine lokale Schmelze des Substrats einsetzt. Dieser Effekt tritt analog zur den bereits zuvor besprochenen Strukturierung der Wasserstoff terminierten Substrate auf. Es entstehen Linien, von zum Teil einigen Mikrometern Breite. Im Zentrum dieser Linien entsteht durch lokale Schmelze eine "schweissnaht"-ähnliche Struktur (Abbildung 3.26 a). Die lokale Schmelze des Substrats ist bei Verwendung des Objektivs NA 0.25 ab einer Laserleistung von 330 mW zu beobachten, unter Verwendung des Objektivs NA 0.65 setzt sie oberhalb von 263 mW ein. Die Dehydroxylierung der Oberfläche tritt dann nicht mehr lokal begrenzt, sondern lateral in einem Bereich von 10 - 30 μm auf. Bei Verwendung des Objektivs NA 0.25 wird dieser Effekt ab einer Laserleistung von 330 mW bei Schreibgeschwindigkeiten unterhalb von 1.5 mm/s beobachtet. Die Linienbreite übersteigt dann den im Experiment gewählten Linienabstand. Zusätzlich zeigen sich Veränderungen in der Morphologie der Oberfläche. Im Abstand von einigen Mikrometern zur Schmelzlinie kommt es zu einem merklichen Topographieunterschied, wahrscheinlich durch thermische Autoxidation. Diese Linien werden in Abbildung 3.25 nicht berücksichtigt. Abbildung 3.26 b zeigt exemplarisch, was im Rahmen dieser Arbeit als "homogen" bezeichnet wird. "Homogen" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass weder ein lokales Schmelzen des Substrats eingesetzt, noch eine partielle Beschichtung durch ODS-Inseln stattgefunden hat. Dass heisst, es handelt sich um lateral scharf be-

grenzte Linien. Hinsichtlich der Oberflächenrauigkeit unterscheiden sich die Linien dabei nicht vom Ausgangssubstrat. Bei zu geringer Laserleistung kommt es auch auf den Linien zum Wachstum von ODS-Inseln (Abbildung 3.26 c). Die laserinduzierte, lokale Dehydroxylierung scheint dort für die ODS-Beschichtung eine ausreichend hohe Anzahl von Silanolgruppen auf der Oberfläche zu hinterlassen. Die Linien sind nach der Beschichtung nur noch schemenhaft zu erkennen und werden in Abbildung 3.25 nicht berücksichtigt. Es wird davon ausgegangen, dass die Strukturierung an diesen Stellen abbricht. Erwartungsgemäß begünstigen hohe Schreibgeschwindigkeiten diesen Effekt.

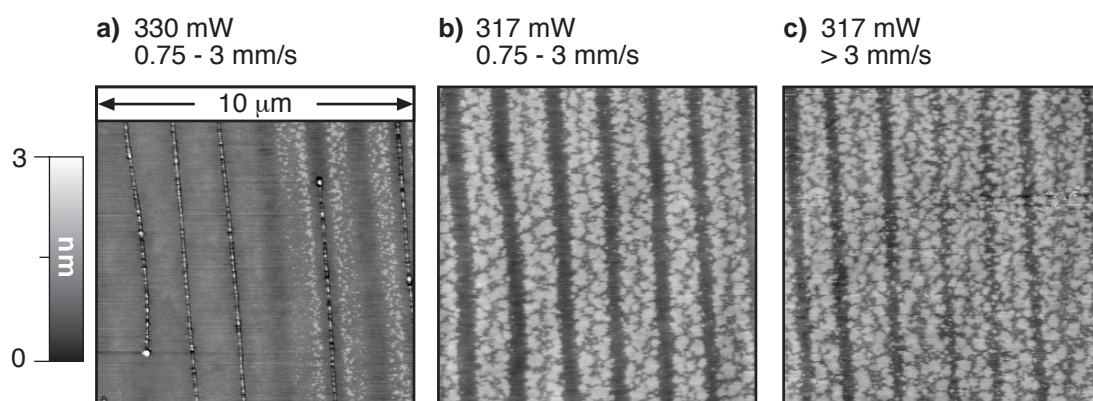


Abbildung 3.26: Topographieaufnahmen der unterschiedlichen Linientypen: a) lokale Substratschmelze im Zentrum, b) homogene Linien und c) einsetzendes Wachstum von ODS-Inseln auf den Linien.

3.3.3 Direkte Strukturierung der ODS-Monoschicht

Abbildung 3.27 zeigt eine Übersichtsaufnahme einer mit ODS-Inseln beschichteten und anschließend strukturierten nativen Oxidoberfläche. Auf den bestrahlten Bereichen wurden die ODS-Monoschicht entfernt. Die Schreibgeschwindigkeit wurde bei konstanter Laserleistung von links nach rechts erhöht. Deutlich ist eine Abnahme der Linienbreite mit zunehmender Schreibgeschwindigkeit zu erkennen.

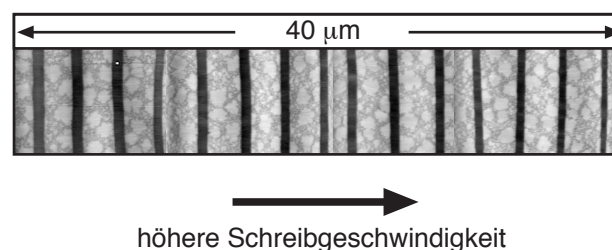


Abbildung 3.27: Topographieabbildung der direkten Strukturierung von ODS-Inseln auf einer nativen Siliziumoxidschicht. Bei konstanter Laserleistung von 304 mW wurde die Schreibgeschwindigkeit von 1 bis 10 mm/s variiert.

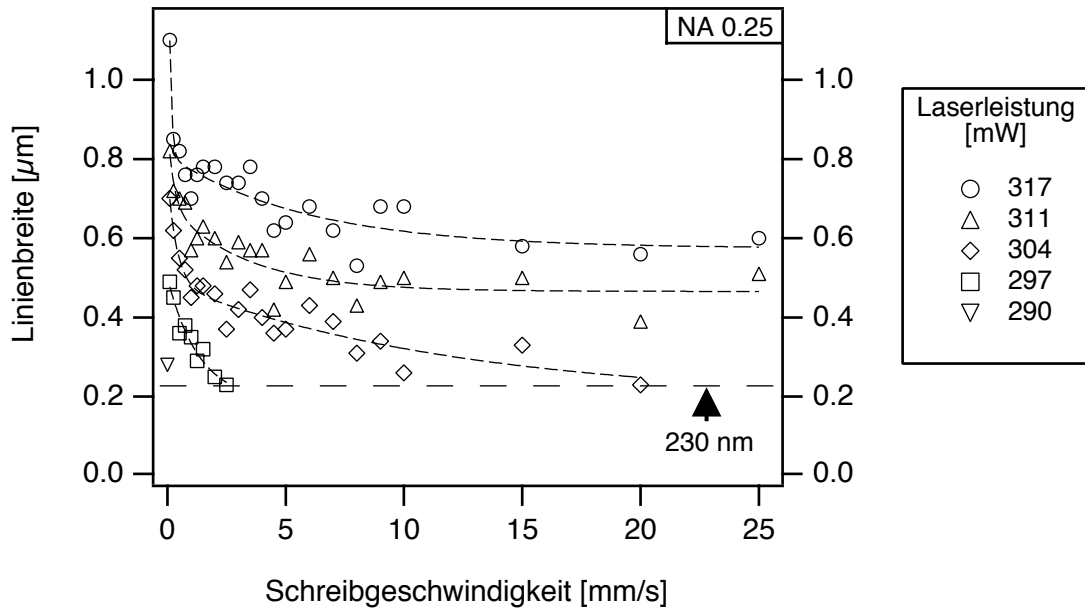


Abbildung 3.28: Abhängigkeit der Linienbreite von der Schreibgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Laserleistungen unter Verwendung des Objektivs NA 0.25. Die gestrichelten Linien dienen der Orientierung. Die Strukturierung wurde auf einem ODS-beschichteten Substrat mit nativer Oxidschicht durchgeführt.

Abbildung 3.28 zeigt die Abhängigkeit der Linienbreite von der Schreibgeschwindigkeit für verschiedene Laserleistungen. Es wurde ein vergleichbarer Verlauf wie bei den bereits zuvor besprochenen Strukturierungsvarianten gefunden.⁵² Dabei werden durch den lokalen Abtrag der ODS-Monoschicht Linien mit einer homogenen Oberflächenstruktur erzeugt (Abbildung 3.29 b). Oberhalb von 311 mW kommt es analog zu den beiden übrigen, zuvor diskutierten Strukturierungsvarianten zu einer lokalen Schmelze des Siliziumsubstrats im Zentrum der Linien (Abbildung 3.29 a). Die gesamte Linienbreite vergrößert sich hier durch diesen Schmelzprozess jedoch nicht wesentlich. D.h., es können auch bei diesen Bedingungen Linienbreiten im Submikrometerbereich erzeugt werden, die jedoch keine homogene Oberfläche mehr besitzen. Durch die “Schweissnaht”-ähnliche Struktur im Zentrum wird die Oberflächenrauigkeit der Linien verglichen mit dem Ausgangssubstrat deutlich erhöht. Bei einer Reduzierung der Laserleistung bricht die Strukturierung bei hohen Schreibgeschwindigkeiten ab. Dies äußert sich in einer nicht vollständig abgetragenen ODS-Monoschicht. Abbildung 3.29 c zeigt eine entsprechende Topographieaufnahme. Die Linie ist nur noch als “Schatten” auf den ODS-Inseln zu erkennen. Durch den Laserspot wird offenbar eine Veränderung in der inneren Struktur der Monoschicht ausgelöst, ohne die Monoschicht jedoch vollständig ab-

52. Vergleiche hierzu Abbildung 3.21 bzw. Abbildung 3.25.

zutragen. Bei einer Laserleistung von 290 mW kann die Strukturierung nur noch bei einer Schreibgeschwindigkeit von 0.1 mm/s durchgeführt werden. Unterhalb von 290 mW war keine Strukturierung mehr möglich. Es konnte eine minimale Linienbreite von 230 nm erreicht werden.

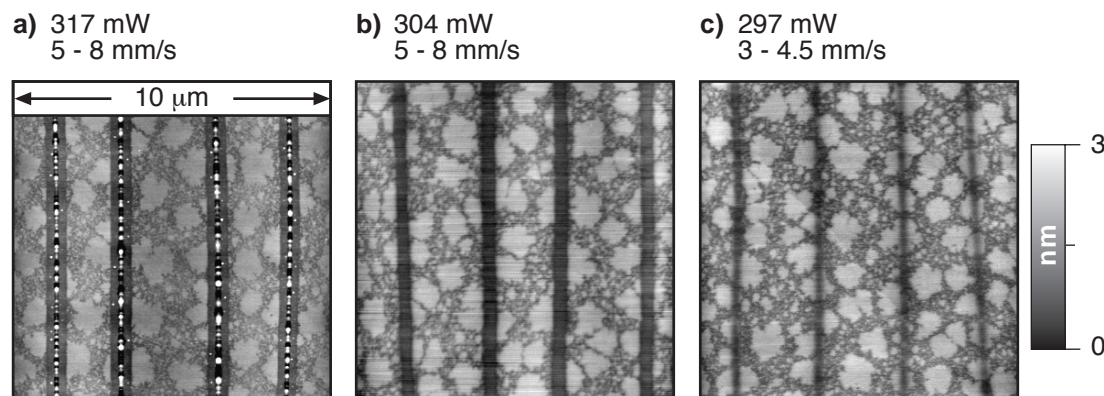


Abbildung 3.29: Topographieabbildungen der bei der Strukturierung auftretenden unterschiedlichen Linientypen. Erklärung siehe Text.

Um eine Verringerung der Linienbreite zu erreichen, wurde ebenfalls das höherfokussierende Objektiv NA 0.65 eingesetzt. Die Laserleistung wurde zwischen 174 und 217 mW in ca. 4 mW Schritten variiert. Die Schreibgeschwindigkeit wurde analog zur in Abbildung 3.28 gezeigten Darstellung schrittweise von 0.1 auf 25 mm/s erhöht. In diesem Rahmen konnte jedoch kein geeigneter Satz von Parametern zur Erzeugung homogener Linien gefunden werden. Bei niedrigen Laserleistungen unterhalb von 204 mW konnte selbst bei niedrigen Schreibgeschwindigkeiten keine Strukturierung durchgeführt werden. Bei einer Erhöhung der Laserleistung setzte jedoch direkt eine lokale Schmelze des Substrats mit zum Teil erheblichem Materialabtrag ein. Abbildung 3.30 zeigt Topographieaufnahmen einer entsprechenden Struktur. Die Laserleistung betrug in diesem Fall 209 mW bei einer Schreibgeschwindigkeit von 10 mm/s. Es findet bei den hier verwendeten Parametern keine durchgängige Strukturierung mehr statt. Dies kann beispielsweise durch zufällige Fluktuationen in der Fokusposition hervorgerufen werden. Es fällt auf, dass der Schmelzbereich direkt an die ODS-Inseln angrenzt. Der Übergangsbereich beträgt weniger als 50 nm. Es existiert kein Randbereich in Form einer homogenen Linie vergleichbar der in Abbildung 3.29 a gezeigten Linien. Nach Abbruch der Schmelzlinie, gekennzeichnet durch den Pfeil in der Ausschnittsvergrößerung (Abbildung 3.30 b), kann keine Veränderung der Oberflächenmorphologie mehr beobachtet werden. Aufgrund der mit dem Objektiv NA 0.25 gewonnenen Erkenntnisse wäre zu erwarten, dass sich ein Bereich homogener Strukturierung anschließt, wenn die zur lokalen Schmelze

erforderliche Leistungsdichte leicht unterschritten wird. Dies ist hier jedoch nicht der Fall. Das Höhenprofil zeigt, dass die lokale Schmelze einen Materialabtrag des Siliziumsubstrats zur Folge hatte. Wird eine Höhe der umgebenden ODS-Inseln von 1.7 nm angenommen, so wurden zusätzlich ca. 2 nm der Substratoberfläche abgetragen. Die minimale Linienbreite liegt mit 110 nm deutlich unter der Linienbreite der homogenen Linien, welche unter Verwendung des Objektivs NA 0.25 erzielt wurde.⁵³

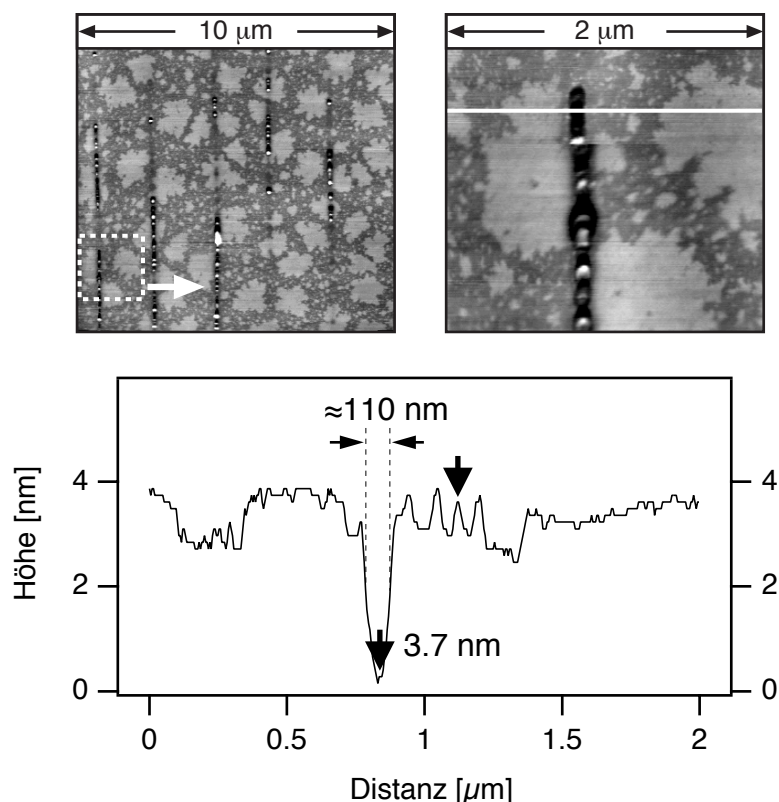


Abbildung 3.30: Topographieabbildung der direkten Strukturierung von ODS-Inseln auf einer nativen Siliziumoxidschicht bei Verwendung des Objektivs NA 0.65. Die Position des Höhenprofils ist in der Ausschnittsvergrößerung als weisser Balken markiert. Die Strukturierung ging in diesem Fall grundsätzlich mit einer Substratschmelze einher.

3.4 Photothermisches Modell zur Beschreibung der Reaktionsmechanismen

Bei den verschiedenen Strukturierungsvarianten werden durch den Laserspot auf der Substratoberfläche unterschiedliche Reaktionen induziert: Die lokale Oxidation einer Wasserstoff terminierten Oberfläche (Kap. 3.3.1), die lokale Dehydroxylierung einer hydrophilen Oxidoberfläche (Kap. 3.3.2) sowie die direkte Zersetzung einer ODS-Monoschicht (Kap. 3.3.3). Die drei unterschiedlichen Methoden zeigen jedoch ein

53. Allerdings sind die Schmelzlinien aufgrund ihrer undefinierten Oberflächenstruktur und hohen Oberflächenrauigkeit beispielsweise für eine weitere Funktionalisierung durch eine organische Monoschicht wenig geeignet.

vergleichbares laterales Auflösungsvermögen. Bei einem Vergleich der Abhängigkeit der Linienbreite von der Schreibgeschwindigkeit bzw. Laserleistung sind deutliche Ähnlichkeiten zu erkennen (Abbildung 3.31). Dies legt nahe, dass der Strukturierung in allen drei Fällen ein gemeinsamer Mechanismus zugrunde liegt.

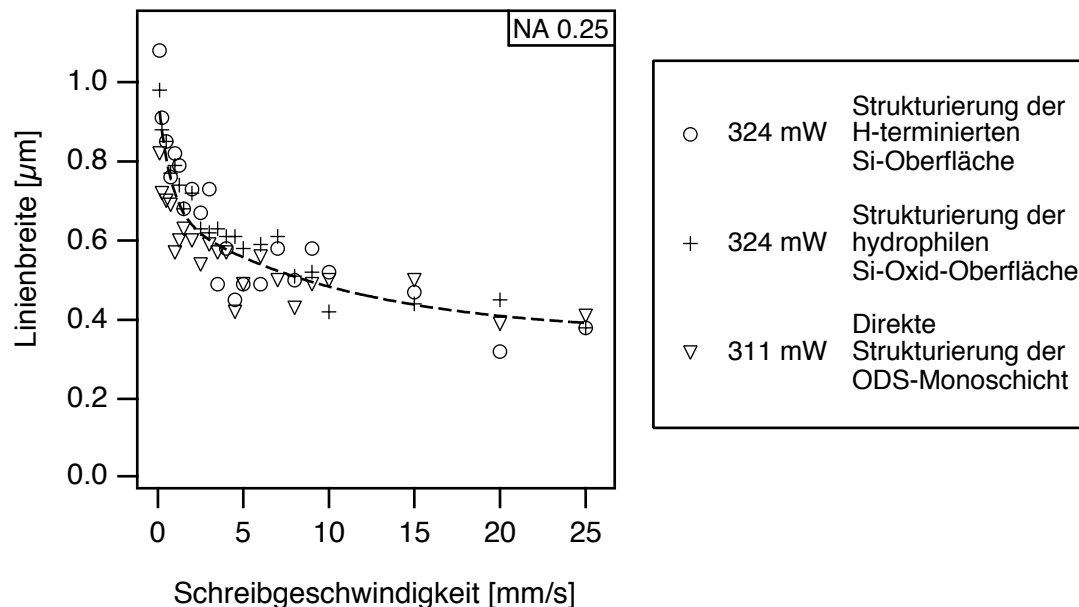


Abbildung 3.31: Vergleich der mittels dreier unterschiedlicher Strukturierungsvarianten erzielten Linienbreiten für vergleichbare Laserleistungen. Es wurde jeweils das Objektiv NA 0.25 verwendet.

Es können Linienbreiten erzielt werden, welche um ca. eine Größenordnung unter dem gemessenen Spotdurchmesser von $2.5 \pm 0.3 \mu\text{m}$ liegen. Es zeigt sich eine nicht-lineare Abhängigkeit des Strukturierungsprozesses von der Laserintensität. Prinzipiell sind hierfür verschiedene Oberflächenreaktionen denkbar:

- Direkte photochemisch induzierte Desorption
- Feld-induzierte Desorption
- Multi-Photonen Prozesse
- Anregung über heiße Elektronen aus dem Si-Substrat
- Thermische Desorption

Da die bei der Strukturierung erreichten Temperaturen lokal durchaus den Schmelzpunkt des Siliziumsubstrats von 1680 K übersteigen können, scheint ein thermischer Prozess wahrscheinlich zu sein. Zudem können die alternativen Prozesse anhand einfacher Überlegungen praktisch ausgeschlossen werden. Die Strukturierungen wurden ausschließlich bei einer Wellenlänge von 514 nm durchgeführt. Damit ist eine direkte

photochemisch induzierte Desorption nicht möglich. So erfolgt beispielsweise die photochemische Wasserstoffdesorption erst im VUV-Bereich bei einer Wellenlänge von 157 nm [PUS98, VON99]. Auch für eine photochemische Anregung der C-C-Einfachbindung oder auch der Si-C-Bindung bei der direkten Strukturierung der ODS-Monoschicht sind Wellenlängen im UV-Bereich nötig. Bei einer direkten photochemisch induzierten Desorption sollte die Strukturierung auch auf dem unter 3.1.3 vorgestellten ODS-beschichteten Quarzsubstrat möglich sein. Die Strukturierung der ODS-Inseln gelang jedoch auch bei einer um den Faktor 10 deutlich erhöhten Laserleistung nicht. Damit kann ein photochemisch induzierter Desorptionsprozess praktisch ausgeschlossen werden.

Die Feld-induzierte Desorption setzt typischerweise bei Feldstärken oberhalb von 10^{10} V/m ein [GOM94]. Die im Rahmen der Strukturierung erzielten maximalen Feldstärken von ca. 10^7 V/m liegen dafür um mehrere Größenordnungen zu niedrig. Ebenso können Multi-Photonen Prozesse ausgeschlossen werden. Diese setzen typischerweise bei Leistungsdichten von 10^{10} W/cm² ein [BÄU00]. Im Rahmen der Strukturierungen wurden maximale Leistungsdichten von 10^6 bis 10^7 W/cm² auf der Oberfläche erzielt. Dies ist deutlich zu niedrig, um Multi-Photonen Prozesse zu initiieren.

Darüber hinaus ist es denkbar, dass heiße Elektronen aus dem Siliziumsubstrat durch die ca. 1.7 nm dicke, native Oxidschicht tunneln und an der Oberfläche mit adsorbierten Spezies interagieren [STÄ01, HAS94]. Um diese Fragestellung zu klären, wurden ergänzend Strukturierungen auf thermisch aufoxidierten, ca. 100 nm dicken Siliziumoxidschichten durchgeführt. Wie Abbildung 3.32 zeigt, konnten auf den thermisch aufoxidierten Oxidschichten sowohl die Strukturierung der hydrophilen Oxidoberfläche mit anschließender ODS-Beschichtung (a) als auch die direkte Strukturierung einer ODS-Monoschicht (b) erfolgreich durchgeführt werden. Es zeigten sich dabei keine prinzipiellen Unterschiede zu den Strukturierungen der nativen Oxidschichten (vergl. Kap. 3.3.2 und 3.3.3). Es kann daher ausgeschlossen werden, dass heiße Elektronen aus dem Siliziumsubstrat am Mechanismus der Strukturierung beteiligt sind, da deren Tun-

nelwahrscheinlichkeit durch eine 100 nm dicke Siliziumoxidschicht vernachlässigbar klein ist.

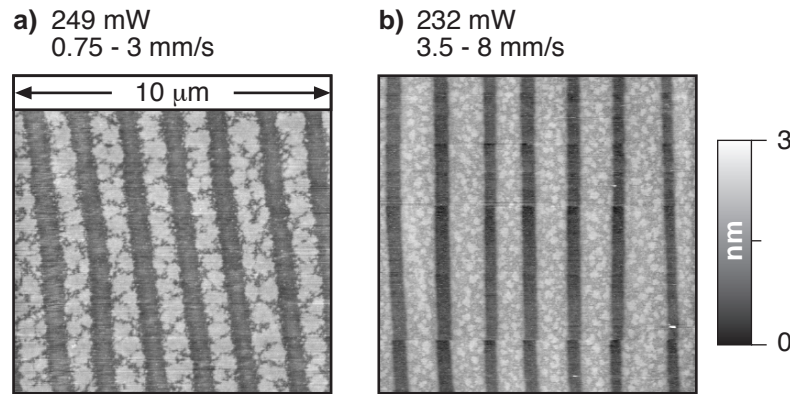


Abbildung 3.32: AFM-Aufnahmen strukturierter ODS-Inseln auf einer thermisch aufoxidierten, ca. 100 nm dicken Siliziumoxidschicht.

- a) Strukturierung der hydrophilen Oxidschicht mit anschließender ODS-Beschichtung.
b) Direkte Strukturierung einer ODS-beschichteten Oxidoberfläche.

Darüber hinaus wurden auf den thermisch erzeugten Oxidschichten die Linienbreite in Abhängigkeit von der Laserleistung und der Schreibgeschwindigkeit analog zur Strukturierung der nativen Oxidschichten vermessen (vergl. Kapitel 3.3.2 und 3.3.3). Auch hier zeigten sich für beide Strukturierungsvarianten keine systematischen Unterschiede hinsichtlich der Abhängigkeit der Linienbreite von der Schreibgeschwindigkeit. Es unterscheiden sich lediglich die verwendeten Laserleistungen. Abbildung 3.33 zeigt exemplarisch den Verlauf der Linienbreiten für beide Strukturierungsvarianten bei ausgewählten Laserleistungen unter Verwendung des Objektivs NA 0.25.⁵⁴ Bei gleicher Schreibgeschwindigkeit wird eine um ca. 90 mW (Abbildung 3.33 a) bzw. 70 mW (Abbildung 3.33 b) geringere Laserleistung benötigt, um vergleichbare Linienbreiten zu erzielen. Dies kann auf die unterschiedlichen Reflektivitäten der beiden Substrate zurückgeführt werden. Aus diesem Grunde wurden die Reflektivitäten beider Substrate bei der Wellenlänge 514 nm vermessen. Die Messung erfolgte bei einem Einfallswinkel von ca. 6° zur Oberflächennormalen.⁵⁵ Für die native Oxidschicht wurde die Reflektivität zu 0.38 ± 0.02 bestimmt. Das thermische Oxid zeigt eine deutlich geringere Reflektivität von

54. Die vollständigen Messreihen für die Strukturierungen der thermischen Oxidschichten sind im Anhang 5.2 bzw. 5.3 dargestellt.

55. Der Versuchsaufbau ließ die direkte Messung der Reflektivität bei senkrechtem Einfall nicht zu. Die Winkelabhängigkeit der Reflektivität ist im Bereich kleiner Winkel jedoch nur schwach ausgeprägt und kann hier im Rahmen der Messgenauigkeit vernachlässigt werden.

0.13 ± 0.01 . Unter Berücksichtigung der entsprechenden Reflektivitäten R kann aus der gemessenen Laserleistung P_{gem} eine effektive Laserleistung P_{eff} berechnet werden.

Gleichung 3.1

$$P_{\text{eff}} = P_{\text{gem}} \cdot (1 - R)$$

Es zeigt sich, dass die für die Erzeugung vergleichbarer Linienbreiten benötigten effektiven Laserleistungen P_{eff} für beide Substrate nahezu identisch sind.

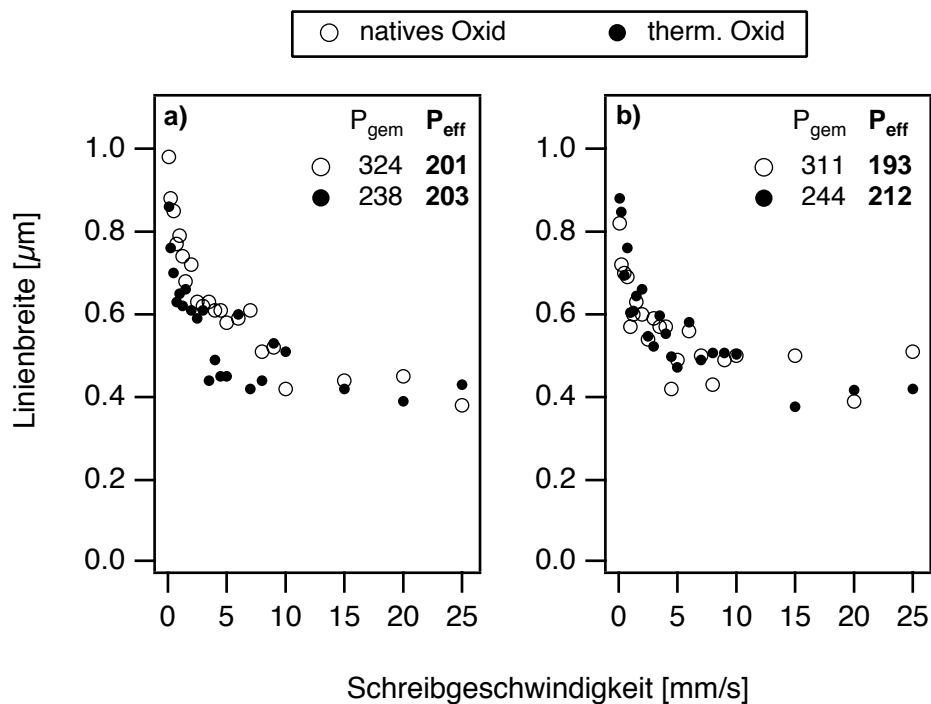


Abbildung 3.33: Vergleich der erzielten Linienbreiten bei der Strukturierung der nativen bzw. thermisch erzeugten Oxidoberfläche bei ausgewählten Laserleistungen:

a) Strukturierung der hydrophilen Oxidschicht mit anschließender ODS-Beschichtung.

b) Direkte Strukturierung einer ODS-beschichteten Oxidoberfläche.

(Objektiv NA 0.25. Angaben von P_{gem} bzw. P_{eff} in mW. Erläuterung siehe Text.)

Die vorliegenden Ergebnisse legen damit in ihrer Gesamtheit den Schluss nahe, dass der der Strukturierung zugrunde liegende Mechanismus photothermischer Natur ist. Daher sind insbesondere die maximal erreichte Oberflächentemperatur sowie das Temperaturprofil von Bedeutung. Dabei ist es unerheblich, ob es sich um die Wasserstoffterminierte Siliziumoberfläche, die unbeschichtete Siliziumoxidoberfläche oder die ODS-beschichtete Siliziumoxidoberfläche handelt. Bei der verwendeten Wellenlänge findet keine nennenswerte Absorption in diesen Schichten statt. Die Absorption findet maß-

geblich im Siliziumsubstrat statt. Dort dissipiert die zugeführte Energie rasch in Wärme. Wird die lokale Temperaturerhöhung des Siliziumsubstrates bei den drei verschiedenen Strukturierungsmethoden als Primärprozess angenommen, so erklärt sich das nahezu identische Verhalten hinsichtlich der lateralen Auflösung. Die entsprechende Oberflächentemperatur wird durch Wärmeleitung offensichtlich selbst bei den thermisch aufgewachsenen Oxidschichten von 100 nm Dicke auf der betreffenden Zeitskala erreicht.

Berechnung des stationären Temperaturprofils

Zur Berechnung eines stationären Temperaturprofils auf der Oberfläche des Bulk-siliziums wird eine analytische Lösung einer allgemeinen Gleichung zur Wärmeleitung (Gleichung 3.2) für Silizium für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Parameter adaptiert [BÄU00, POA82].

Gleichung 3.2

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\kappa \nabla T) + \alpha_A I$$

Hierbei sind ρ die Dichte, c_p die spezifische Wärmekapazität, κ die thermische Leitfähigkeit und α_A der Absorptionskoeffizient des Bulksiliziums. I beschreibt die eingestrahelte Laserintensität.

Die Gültigkeit der Gleichung beruht auf der Annahme, dass die durch den Laserspot lokal eingestrahelte Energie unter Berücksichtigung der Reflektivität in Wärme überführt wird und keine weiteren Prozesse nennenswert zur Energieabfuhr beitragen. In Frage kommen hier die initiierten Oberflächenreaktionen sowie die Wärmeleitung durch Luft als umgebendes Medium. Stellvertretend für die übrigen Strukturierungsmethoden soll überschlagsweise der lokale Energieeintrag durch die Zersetzung der ODS-Monoschicht betrachtet werden. Für eine dicht gepackte ODS-Monoschicht kann näherungsweise eine molekulare Dichte auf der Oberfläche von 5 nm^{-2} angenommen werden [WAS89]. Bei Verwendung eines cw-Lasers mit typischen Kontaktzeiten⁵⁶ von einigen Millisekunden ist der Bereich der Temperaturerhöhung in der Regel nur geringfügig größer als der Laserspot selbst [BÄU00, EHR89, POA82], in diesem Fall einige Quadratmikrometer. Unter Berücksichtigung der Dichte der ODS-Monoschicht finden sich auf dieser Fläche in etwa 10^{-17} Mol OTS. Nimmt man eine vergleichsweise hohe Enthalpie für die Oxidation des korrespondierenden Alkans Octadecan von $1.2 \times 10^4 \text{ kJ/mol}$ an [LID95], so wird lokal eine Energie von etwa 10^{-10} J freigesetzt. Verglichen mit dem lokalen Energieeintrag durch den Laserspot von 10^{-2} bis 10^{-5} J ist dies

56. Der Begriff der *Kontaktzeit* wird in Gleichung 3.5 definiert.

vernachlässigbar klein. Für die bei den übrigen Strukturierungsmethoden induzierten Oberflächenreaktionen gilt dies analog. Ebenso kann die Wärmeumwandlung durch die zum Teil bei hohen Laserleistungen auftretenden lokalen Schmelzprozesse vernachlässigt werden. Daneben ist die Wärmeabfuhr durch die Umgebungsluft trotz der lokal auftretenden hohen Temperaturen verglichen mit der eingestrahlten Laserleistung um einige Größenordnungen kleiner. Bei Temperaturen um 1000 K liegt die Wärmeleitfähigkeit typischerweise zwischen 1 bis 100 W/cm² [BÄU00]. Damit sind die Voraussetzungen für die Anwendung von Gleichung 3.2 erfüllt.

Ein stationäres Temperaturprofil stellt sich innerhalb eines Zeitintervalls ein, welches der Zeit τ_d entspricht, die für die Wärmediffusion über die Spotgröße benötigt wird [EHR89, POA82].

Gleichung 3.3

$$\tau_d = \frac{w_{2e}^2}{2D}$$

Dabei sind w_{2e} der $1/e^2$ -Radius des Laserspots und D der thermische Diffusionskoeffizient. Der thermische Diffusionskoeffizient D kann wiederum nach Gleichung 3.4 berechnet werden [EHR89, POA82].

Gleichung 3.4

$$D = \frac{\kappa}{\rho c_p}$$

Bei einem gemessenen Spotradius w_{2e} von 1.25 μm ergibt sich somit ein Zeitintervall τ_d von 8.6 ns, innerhalb dessen sich ein stationäres Temperaturprofil einstellt.⁵⁷ Zum Vergleich berechnet sich die Kontaktzeit des Lasers τ_l nach Gleichung 3.5.

Gleichung 3.5

$$\tau_l = \frac{2w_{2e}}{v}$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Schreibgeschwindigkeit v zwischen 0.1 und 25 mm/s variiert. Es ergeben sich daraus Kontaktzeiten τ_l zwischen 25 und 0.1 ms. Damit liegen die Kontaktzeiten des Laserspots τ_l um mehrere Größenordnungen oberhalb des Zeitintervalls τ_d , welches für die Einstellung eines stationären Temperaturprofils notwendig ist. Somit kann davon ausgegangen werden, dass sich während der Strukturierung lokal ein stationäres Temperaturprofil einstellt. Dies wird ex-

57. Zur Berechnung wurden folgende Parameter verwendet [LID95]:

$\rho(\text{Si}) = 2330 \text{ kg/m}^3$, $\kappa = 150 \text{ W/mK}$ sowie $c_p = 705 \text{ J/kgK}$. Die Temperaturabhängigkeiten der einzelnen Größen werden an dieser Stelle nicht berücksichtigt.

perimentell durch die Tatsache bestätigt, dass die Breite der lokalen Schmelzlinie bei hohen Laserleistungen im betrachteten Intervall praktisch unabhängig von der Schreibgeschwindigkeit ist (s.hierzu Abbildung 3.35).

Bei einer Wellenlänge von 514 nm ist die Eindringtiefe des Lichts in das Bulksilizium vergleichsweise gering. Bei Temperaturen oberhalb von 1000 K beträgt sie weniger als $0.2 \mu\text{m}$ [BÄU00]. Damit ist sie zum einen deutlich kleiner als der Spotradius. Zum anderen liegt sie weit unterhalb der thermischen Diffusionslänge l_d bei einer gegebenen Kontaktzeit τ_l .

Gleichung 3.6

$$l_d = 2\sqrt{D\tau_l}$$

Unter der Annahme der oben berechneten Kontaktzeiten ergeben sich thermische Diffusionslängen l_d zwischen 0.2 und 3 mm. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die gesamte absorbierte Lichtenergie in Oberflächennähe in thermische Energie umgewandelt wird. Für die Wärmeausbreitung ist maßgeblich thermische Diffusion verantwortlich. Unter der Annahme einer gaußförmigen Intensitätsverteilung des Laserspots und bei Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der übrigen Parameter kann die stationäre, radiale Verteilung der Temperaturerhöhung $\Delta T(r)$ nach Gleichung 3.7 berechnet werden [BÄU00, POA82].

Gleichung 3.7

$$\Delta T(r) = \Delta T_{\max} I_0 \left(\left(\frac{r}{w_{2e}} \right)^2 \right) \cdot \exp \left(- \frac{r}{w_{2e}} \right)^2$$

Hierbei sind ΔT_{\max} die maximale Temperaturerhöhung im Zentrum für den Abstand $r = 0$ und I_0 die Besselfunktion erster Ordnung. Die maximale Temperaturerhöhung ΔT_{\max} kann wiederum nach Gleichung 3.8 berechnet werden.

Gleichung 3.8

$$\Delta T_{\max} = \frac{P(1-R)}{\sqrt{2\pi\kappa w_{2e}}}$$

P beschreibt hierbei die Laserleistung, R die Reflektivität des Substrats. Dabei wird die Temperaturabhängigkeit der Reflektivität R und der thermischen Leitfähigkeit κ nicht berücksichtigt. Bei hohen Temperaturen steigt die Reflektivität des Siliziums, was die lokale Temperaturerhöhung reduziert. Der Einfluss auf die radiale Temperaturverteilung ist jedoch vergleichsweise gering [DIR96]. Die Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit übt jedoch einen signifikanten Einfluss auf die radiale Temperaturverteilung

aus. Bei hohen Temperaturen nimmt die thermische Leitfähigkeit stark ab, so dass eine engere Temperaturverteilung mit einer deutlich höheren maximalen Temperatur im Zentrum resultiert. Dies wird bei der Berechnung der radialen Temperaturverteilung $T(r)$ nach Gleichung 3.9 berücksichtigt [BÄU00, POA82].

Gleichung 3.9

$$T(r) = T_k + (T_0 - T_k) \cdot \exp\left(\frac{\Delta T(r)}{T_0 - T_k}\right)$$

$\Delta T(r)$ entspricht dabei der nach Gleichung 3.7 berechneten Temperaturerhöhung, T_0 stellt die Substrattemperatur von 300 K dar und T_k ist ein empirischer Fitparameter. Für Silizium wurde T_k zu 99 K im Temperaturintervall zwischen 300 und 1400 K bestimmt [POA82]. Die Gültigkeit von Gleichung 3.9 beschränkt sich daher auf dieses Temperaturintervall. Insbesondere beim Überschreiten des Schmelzpunktes von Silizium treten abrupte Änderungen in den optischen und thermischen Eigenschaften wie beispielsweise der Reflektivität oder der thermischen Leitfähigkeit auf.

Im Folgenden wird auf Basis der berechneten Temperaturprofile ein Modell entwickelt, welches mögliche photothermische Reaktionsmechanismen für die drei Strukturierungsvarianten aufzeigt. Dabei soll lediglich auf die Strukturierung mit dem Objektiv NA 0.25 eingegangen werden, da die Strukturierung mit dem Objektiv NA 0.65 keine systematischen Unterschiede zeigt. Am Beispiel der zuletzt besprochenen direkten Strukturierung der ODS-Monoschicht (Kap. 3.3.3) soll zunächst die Vorgehensweise ausführlich vorgestellt werden (Kap. 3.4.1). Anschließend folgt dann eine Übertragung des erarbeiteten Modells auf die Strukturierung der Wasserstoff terminierten Substrate bzw. der oxidischen Substrate (Kap. 3.4.2 und 3.4.3).

3.4.1 Direkte Strukturierung der ODS-Monoschicht

Zur Berechnung des stationären Temperaturprofils wurden die unter Abbildung 3.28 dargestellten experimentell für die Strukturierung benutzten Laserleistungen zwischen 290 und 317 mW verwendet. Der Spotdurchmesser für das Objektiv NA 0.25 wurde zu $2.5 \pm 0.3 \mu\text{m}$ bestimmt (siehe Tabelle 2.1). Die Substrattemperatur ent-

spricht der Raumtemperatur und betrug 300 K. Die nach Gleichung 3.7 bis Gleichung 3.9 berechneten Temperaturprofile sind in Abbildung 3.34 dargestellt.

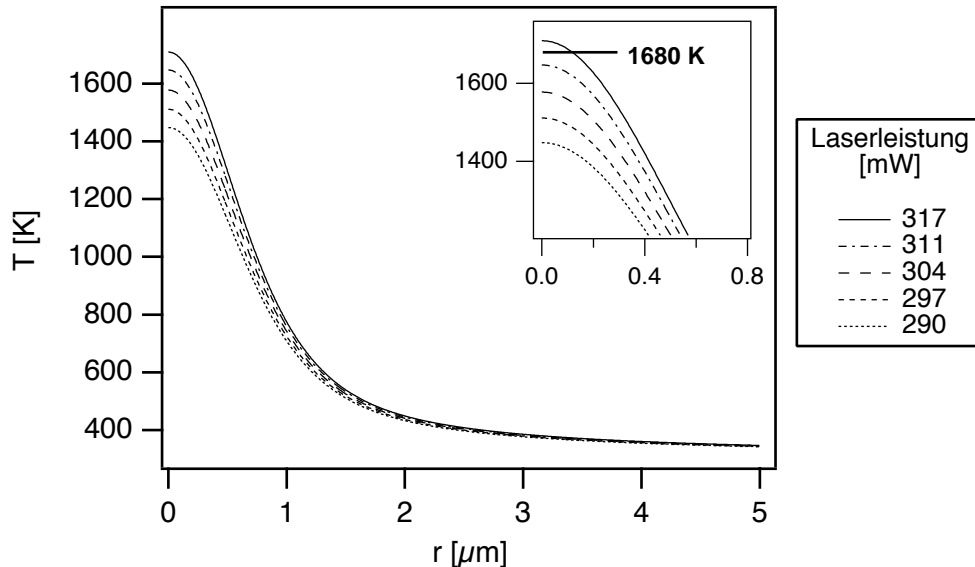


Abbildung 3.34: Berechnetes Temperaturprofil für die direkte Strukturierung der ODS-Monoschicht unter Verwendung des Objektivs NA 0.25. Als Substrat wurde Si(100) mit nativer Oxidschicht benutzt. Dargestellt ist ebenfalls eine Ausschnittsvergrößerung des entscheidenden Temperaturbereiches.

Es zeigt sich ein gaußförmiges Temperaturprofil. Innerhalb eines Abstands $r = 5 \mu\text{m}$ vom Zentrum des Laserspots fällt die Temperatur von zum Teil 1700 K nahezu auf Substrattemperatur ab. Bei einer Laserleistung von 317 mW überschreitet das Temperaturmaximum die Schmelztemperatur des Siliziumsubstrats von 1680 K. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Die entsprechenden AFM-Aufnahmen zeigen deutlich geschmolzenes Substrat im Zentrum der Linien (Abbildung 3.35). Der Durchmesser dieser Schmelzlinien beträgt unabhängig von der Schreibgeschwindigkeit in etwa $250 \pm 50 \text{ nm}$. Unter der Annahme, dass an den Grenzen der Schmelzlinien die Schmelztemperatur des Substrats gerade erreicht wird, ergibt sich eine Distanz zum Zentrum von ca. $125 \pm 25 \text{ nm}$. Dies stimmt sehr gut mit dem berechneten Temperaturprofil überein (s. hierzu Ausschnitt in Abbildung 3.34). Bei niedrigeren Laserleistungen zwischen 290 und 311 mW traten diese Schmelzlinien im Experiment

nicht mehr auf. Auch dies stimmt mit den berechneten Temperaturprofilen überein. Die entsprechenden Temperaturmaxima liegen unterhalb von 1680 K.

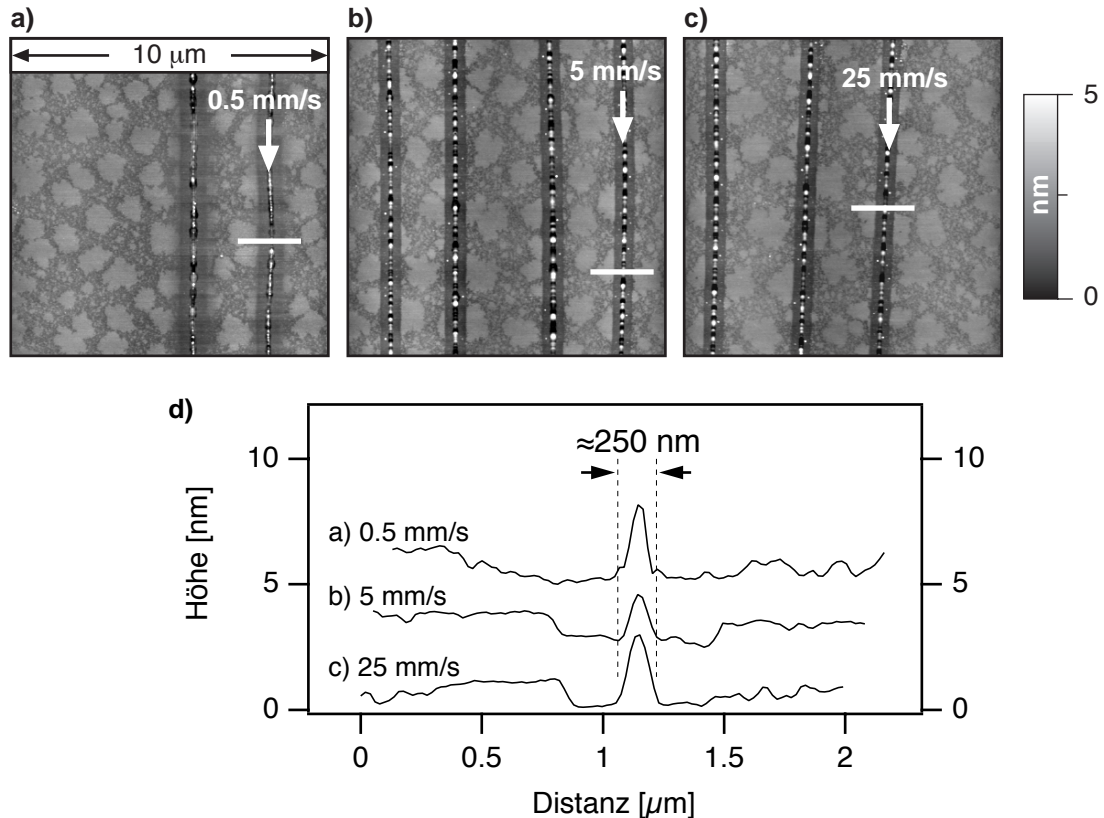


Abbildung 3.35: Topographieaufnahmen (a-c) der direkten Strukturierung von ODS-Inseln auf einer nativen Oxidschicht bei Variation der Schreibgeschwindigkeit. Die Laserleistung betrug 317 mW. Das Höhenprofil (d) zeigt eine nahezu konstante Breite der zentralen Schmelzlinien bei unterschiedlichen Schreibgeschwindigkeiten.

Bei den erreichten Temperaturen zwischen 1400 und 1700 K findet unter Raumatmosphäre eine Pyrolyse der Alkanketten der ODS-Monoschicht statt [KLU97, KLU98]. Von entsprechenden Reaktionen in der Gasphase ist bekannt, dass sie über radikalische Kettenreaktionen verlaufen [HUC85]. Der genaue Mechanismus hängt dabei u.a. stark von der Temperatur ab. Ein Vergleich der experimentell bestimmten Linienbreiten aus Abbildung 3.28 mit den entsprechenden Temperaturprofilen in Abbildung 3.34 zeigt, dass die Zersetzung der ODS-Monoschicht bei Temperaturen deutlich oberhalb von 1000 K verläuft. Bei diesen Temperaturen wird die Pyrolyse typischerweise durch einen C-C-Bindungsbruch initiiert, gefolgt von der Abstraktion eines H-Atoms durch Sekundärradikale [HUC85, LEW87]. Dabei bleibt die Reaktionsrate zunächst niedrig. Sind hinreichend viele Radikale erzeugt, so "zündet" die Reaktion. Es setzt ein explosionsartiger Umsatz ein, welcher maßgeblich über die Zersetzung der Alkylradikale in klei-

nere Fragmente verläuft. Letztendlich werden diese Fragmente an Luft zu Wasser und CO_2 oxidiert [WES01, LAM02].

Die Zeit zwischen dem Initiieren und dem “Zünden” der Reaktion wird als Induktionsperiode τ_i bezeichnet. Diese Induktionsperiode dominiert die Zeitskala der Gesamtreaktion [LEW87]. Wie zuvor bereits diskutiert, stellt sich bei Bestrahlung durch den Laserspot innerhalb eines Zeitintervalls von $\tau_d = 8.6 \text{ ns}$ ein stationäres Temperaturprofil ein. Dies liegt mehrere Größenordnungen unter der Kontaktzeit des Laserspots τ_l von einigen Millisekunden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion lokal initiiert wird, sobald der Laserspot die entsprechende Fläche erreicht. Ebenso stoppt die Reaktion augenblicklich, sobald die Bestrahlung durch den Laserspot aussetzt. Die gesamte Reaktionszeit entspricht damit der Kontaktzeit des Laserspots τ_l . Überschreitet die Kontaktzeit des Laserspots τ_l die Induktionsperiode τ_i , so findet augenblicklich die Pyrolyse der Alkylketten statt und die ODS-Monoschicht wird lokal entfernt. Ist die Kontaktzeit des Laserspots jedoch kleiner als die Induktionsperiode, so findet keine Zersetzung der Monoschicht statt. Der Bereich, in dem die ODS-Monoschicht teilweise zersetzt wird, ist vernachlässigbar klein. Dies erklärt die lokal eng begrenzte Zersetzung der ODS-Monoschicht sowie die konstante Tiefe der geschriebenen Linien über einen weiten Parameterbereich. Wie bereits in Abbildung 3.17 gezeigt, liegt der Übergangsbereich zwischen den ODS-freien Linien und der ODS-Monoschicht deutlich unter 100 nm.

Die Induktionsperiode der Reaktion τ_i ist erwartungsgemäß stark temperaturabhängig [WES01, LAM02, LEW87]. Bei konstanten Anfangskonzentrationen der Reaktanden wird die Temperaturabhängigkeit von τ_i durch Gleichung 3.10 beschrieben.

Gleichung 3.10

$$\tau_i = A \cdot \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right)$$

Dabei sind A der präexponentielle Faktor und E_A die Aktivierungsenergie der Reaktion. R ist die allgemeine Gaskonstante. Auf Basis von Gleichung 3.10 wird im Folgenden eine Auswertung der experimentellen Daten durchgeführt. Durch die Temperaturabhängigkeit besitzt τ_i ein Minimum im Zentrum des Laserspots, da dort das Temperaturmaximum erreicht wird. Entsprechend des Temperaturprofils nimmt τ_i mit zunehmender Distanz zum Zentrum zu. Am Rande der Linien bricht die Strukturierung ab, d.h. τ_i entspricht dort der Kontaktzeit des Lasers τ_l . Damit korrespondiert jeder Datenpunkt aus Abbildung 3.28 mit einer definierten Induktionsperiode und der entsprechen-

den Temperatur. Die zu dem jeweiligen Linienradius korrespondierende Temperatur wiederum kann aus dem berechneten Temperaturprofilen in Abbildung 3.34 entnommen werden. Auf diese Weise können die Daten für eine Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung einer effektiven Aktivierungsenergie sowie einem präexponentiellen Faktor nach Gleichung 3.10 gewonnen werden. Die Arrhenius-Auftragung ist in Abbildung 3.36 dargestellt. Hieraus berechnet sich eine effektive Aktivierungsenergie von $E_A = 470 \pm 35$ kJ/mol sowie ein präexponentieller Faktor von $A = 2 \times 10^{-20 \pm 2}$ s.⁵⁸

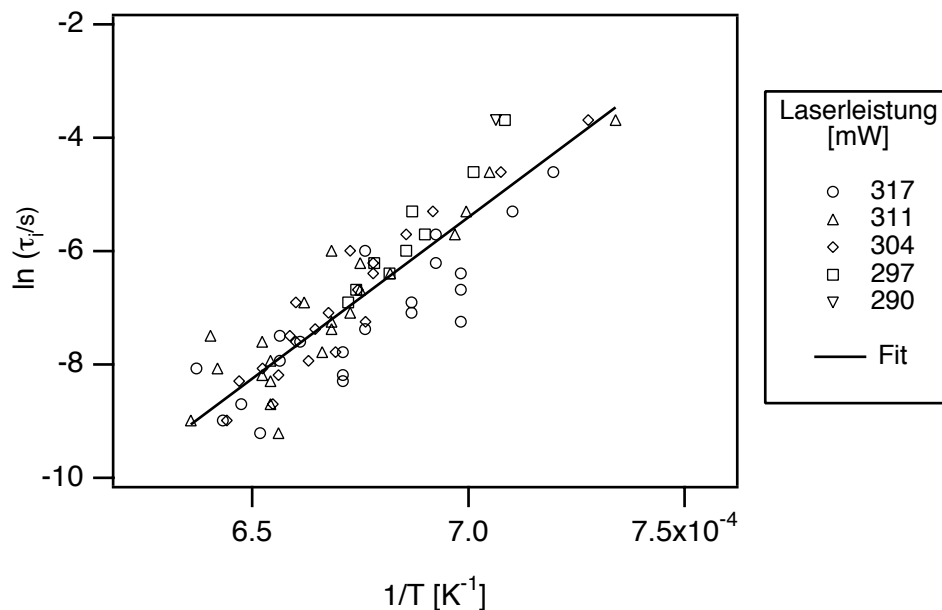


Abbildung 3.36: Arrhenius-Auftragung für die direkte Strukturierung der ODS-Monoschicht. Herleitung siehe Text. Der Fit erster Ordnung aus den Messpunkten aller Laserleistungen ist als durchgezogene Linie dargestellt.

Im Folgenden findet eine Abschätzung der Fehlergrenzen bei der Bestimmung von E_A bzw. A statt. Die Bestimmung der Laserleistung sowie der Linienbreiten können hinreichend genau durchgeführt werden. Die berechneten Temperaturprofile reagieren jedoch sehr empfindlich auf eine Variation der Spotgröße. Die Größe des Laserspots wurde in diesem Fall zu 2.5 ± 0.3 μm bestimmt. Zur Abschätzung des maximalen Fehlers wird daher die Berechnung der Temperaturprofile für eine Spotgröße von 2.2 bzw. 2.8 μm durchgeführt. Hierzu wird der Datensatz für eine Laserleistung von 317 mW benutzt. Die beiden gaußförmigen Temperaturprofile für die beiden unterschiedlichen Spotdurchmesser werden dahingehend angefitet, dass, wie bereits zuvor beschrieben, die Schmelztemperatur des Substrats von 1680 K bei $r = 125$ nm überschritten wird. Die Laserleistung wird in diesem Fall als Fitparameter gewählt. Die weitere Auswertung erfolgt

⁵⁸. Statistischer Fehler des linearen Fits.

analog zu den in Abbildung 3.36 gezeigten Daten. Eine Auswertung der Arrhenius-Auftragung ergibt einen relativen Unterschied für die Aktivierungsenergien der beiden Fälle untereinander von ca. 20%; daher wird im Folgenden ein relativer Fehler für die effektiven Aktivierungsenergien von $\pm 10\%$ angenommen. Der präexponentielle Faktor variiert um zwei Zehnerpotenzen.

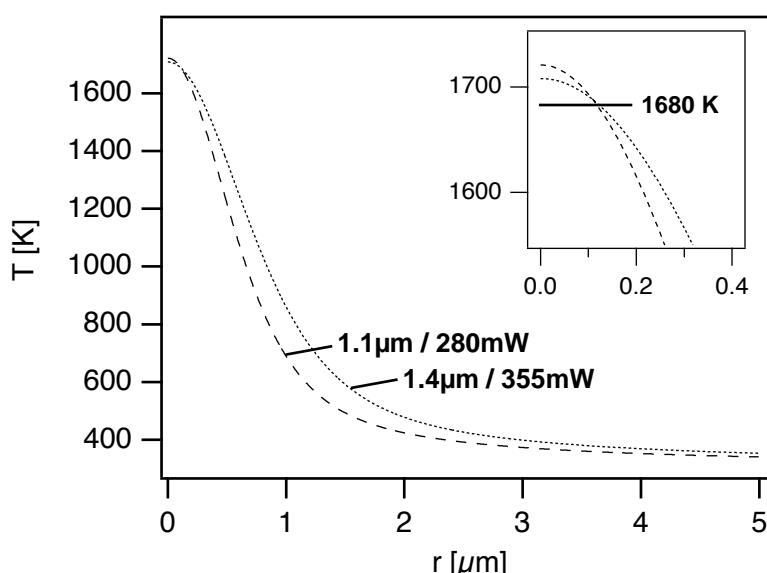


Abbildung 3.37: Fehlerabschätzung für den Verlauf der berechneten Temperaturprofile. Der Spotradius wurde im Rahmen der experimentell bestimmten Fehlergrenzen um $\pm 0.15 \mu\text{m}$ variiert.

Mit dem so bestimmten maximalen Fehler ergeben sich folgende Parameter für die Pyrolyse der ODS-Monoschicht während der Strukturierung:⁵⁹

- $\nu = 5 \times 10^{19 \pm 1} \text{ s}^{-1}$
- $E_A = 470 \pm 50 \text{ kJ/mol}$.

Für die Pyrolyse von Alkanen in der Gasphase werden in der Regel Aktivierungsenergien im Bereich von 125 bis 230 kJ/mol gefunden [WES01, LAM02]. Dies unterscheidet sich deutlich von dem im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Wert. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass der hier benutzten, eher unkonventionellen Methode zur Bestimmung der Aktivierungsenergie mehrere vereinfachende Annahmen zugrunde liegen, welche die Genauigkeit mindern können. Jedoch lässt die gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten sowie die durchgeführte Fehlerabschätzung durchaus eine Diskussion der bestimmten Aktivierungsenergie zu.

59. Im Rahmen dieser Arbeit entspricht der präexponentielle Faktor A basierend auf Gleichung 3.10 einer Lebensdauer. Im Folgenden soll die Darstellung jedoch in der sicherlich gebräuchlicheren Form eines Frequenzfaktors ν erfolgen. Zwischen A und ν besteht ein reziproker Zusammenhang.

Die oben genannten Aktivierungsenergien aus der Literatur sind in Stosswellen-Experimenten für die Gasphase bestimmt worden. Die experimentellen Parameter unterscheiden sich erheblich von der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten, laserinduzierten Pyrolyse der ODS-Monoschicht auf einer festen Substratoberfläche. In der Gasphase sind die Reaktionspartner vor der Reaktion vollständig vermischt. Bei den hier durchgeführten Experimenten findet die Reaktion an der Grenzfläche zwischen der ODS-Monoschicht und der umgebenden Gasphase statt. Die Moleküle innerhalb der Monoschicht sind dicht gepackt und sowohl kovalent quervernetzt als auch kovalent an ein festes Substrat gebunden. Dies kann sicherlich einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionskinetik haben. So finden bei der Pyrolyse in der Gasphase Isomerisierungen von langkettigen Alkylradikalen statt [WES01, LAM02, HUC85]. In einer dichtgepackten Monoschicht ist eine sterische Hinderung solcher Isomerisierungsreaktionen wahrscheinlich. Daneben können langkettige Alkylradikale bei der Bindung an ein Trägersubstrat eine erhöhte Stabilität besitzen. Somit ist eine um den Faktor 2 erhöhte Aktivierungsenergie bei der Pyrolyse der ODS-Monoschicht verglichen mit der Pyrolyse der entsprechenden Alkane in der Gasphase durchaus denkbar.

Mit Hilfe der bestimmten Aktivierungsenergie, des präexponentiellen Faktors sowie der berechneten Temperaturprofile kann anhand von Gleichung 3.10 eine Rekonstruktion der experimentell gefundenen Abhängigkeit der Linienbreiten von der Schreibgeschwindigkeit und der Laserleistung erfolgen. Hierzu ist in Abbildung 3.38 die

berechnete Induktionsperiode τ_i und die Kontaktzeit des Laserspots τ_l gegen die Distanz r vom Zentrum des Spots aufgetragen.

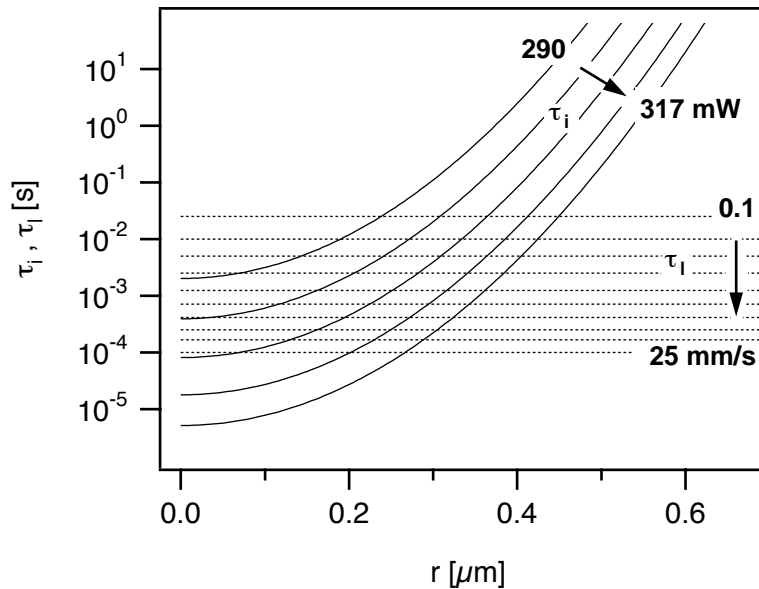


Abbildung 3.38: Abhängigkeit von τ_i bzw. τ_l von der Distanz r vom Linienzentrum. Die Schnittpunkte der Graphen bei $\tau_i = \tau_l$ können zur Rekonstruktion der experimentellen Daten benutzt werden. Herleitung siehe Text. Übersichtshalber sind nur einige der zu τ_l korrespondierenden Geraden explizit dargestellt.

Wie zuvor bereits diskutiert, setzt die Strukturierung der Monoschicht ein, wenn die Kontaktzeit des Laserspots die Induktionsperiode übersteigt, d.h. für $\tau_i = \tau_l$. Die korrespondierende Distanz r kann der Auftragung entnommen werden und entspricht damit der halben Linienbreite für die entsprechende Schreibgeschwindigkeit und Laserleistung. Abbildung 3.39 zeigt die so durchgeführte Rekonstruktion im Vergleich zu den experimentell gefundenen Daten.

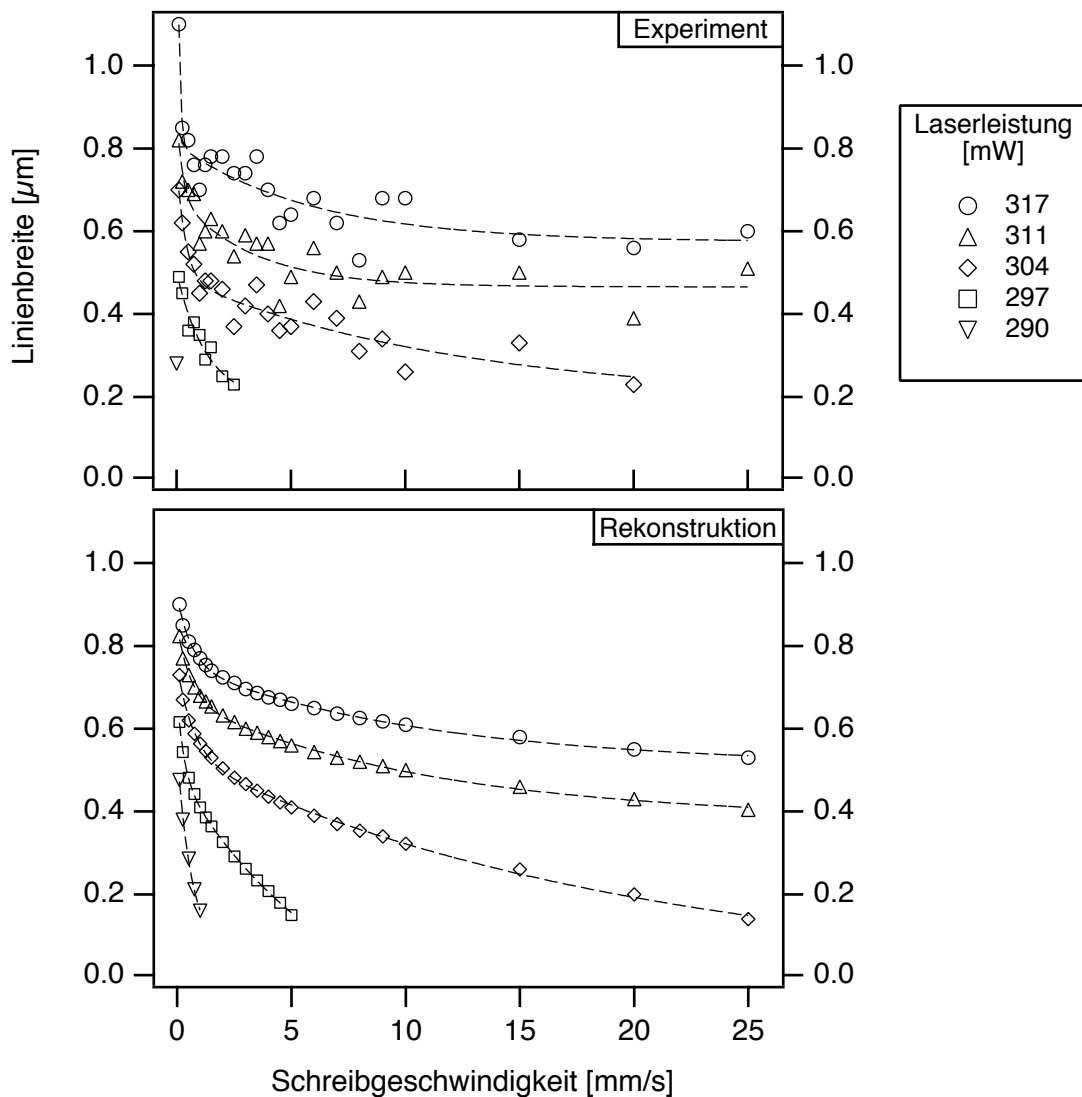


Abbildung 3.39: Rekonstruktion (unten) der experimentell bestimmten Daten aus Abbildung 3.28 (oben).

Erwartungsgemäß zeigt die Rekonstruktion hinsichtlich des Verlaufs der Linienbreiten eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Ebenso gibt die Simulation den Abbruch der Strukturierung für niedrige Laserleistungen und hohe Schreibgeschwindigkeiten wieder. Wie zuvor bereits diskutiert, ist für diese Parametersätze die Kontaktzeit des Laserspots nicht ausreichend, um die Induktionsperiode der Reaktion zu überschreiten. Während im Experiment eine Linienbreite von ca. 230 nm nicht unterschritten werden konnte, zeigt die Rekonstruktion minimale Linienbreiten von 150 nm. Wie Abbildung 3.38 zeigt, besitzen die τ_i -Graphen bei Linienbreiten von 150 nm, dies entspricht $r = 75$ nm, nur eine sehr geringe Steigung. Die Schnittpunkte von

τ_i und τ_l in diesem Bereich liegen nahe am Minimum der τ_i -Graphen. Dies hat zur Folge, dass die Linienbreiten sehr empfindlich auf Schwankungen der experimentellen Parameter reagieren und es leicht zum Abbruch der Strukturierung kommen kann. Da der Versuchsaufbau mechanischen Schwingungen unterlag, ist dies wahrscheinlich (s. auch Kap. 2.1). Diese erschwerten zusätzlich die exakte Fokussierung des Laserspots. Somit kann die Differenz in der minimalen Linienbreite von Experiment und Rekonstruktion sicherlich auf Schwankungen der experimentellen Parameter zurückgeführt werden. In der Tat wurden vereinzelt Linienbreiten von unter 200 nm bei der Strukturierung erreicht. Diese waren jedoch nicht reproduzierbar.

Im Experiment wird die Schreibgeschwindigkeit durch die Maximalgeschwindigkeit der verwendeten Steppermotoren auf 25 mm/s limitiert. Anhand der simulierten Daten können für die gegebenen Laserleistungen die zur Strukturierung maximal möglichen Schreibgeschwindigkeiten über diese Grenze hinaus abgeschätzt werden. Dies ist insbesondere für die Beurteilung der Frage von Bedeutung, in welchem Zeitrahmen größere Flächen strukturiert werden können. Zur Abschätzung wird das Minimum des τ_i -Graphen für eine definierte Laserleistung betrachtet. Dies entspricht der minimalen Kontaktzeit des Laserspots mit einer korrespondierenden maximalen Schreibgeschwindigkeit. Die Laserleistung kann dabei nicht beliebig hoch gewählt, wenn die lokale Schmelze der Linien vermieden werden soll. Die Berechnung von Temperaturprofilen analog zu den in Abbildung 3.34 dargestellten Profilen zeigt, dass für Laserleistungen unterhalb von 315 mW der Schmelzpunkt von Silizium nicht erreicht wird. Daraus kann eine maximale Schreibgeschwindigkeit von etwa 250 mm/s abgeschätzt werden.

Wie Abbildung 3.39 zeigt, können Linienbreiten weit unterhalb des beugungslimitierten Spotdurchmessers erzeugt werden. Dies liegt in der vergleichsweise hohen effektiven Aktivierungsenergie begründet. Auf der Basis der zuvor berechneten kinetischen Parameter sowie der berechneten lokalen Temperaturverteilung kann unter Annahme einer Arrhenius-Kinetik eine temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ gemäß Gleichung 3.11 berechnet werden. Abbildung 3.40 zeigt einen Vergleich der auf diese Weise explizit für die direkte ODS-Strukturierung berechneten Profile. Während das berechnete Temperaturprofil annähernd identisch zum gemessenen Intensitätsprofil des Laserspots ist, so resultiert ein deutlich schmaleres Profil für die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante.

Gleichung 3.11

$$k(T) = v \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

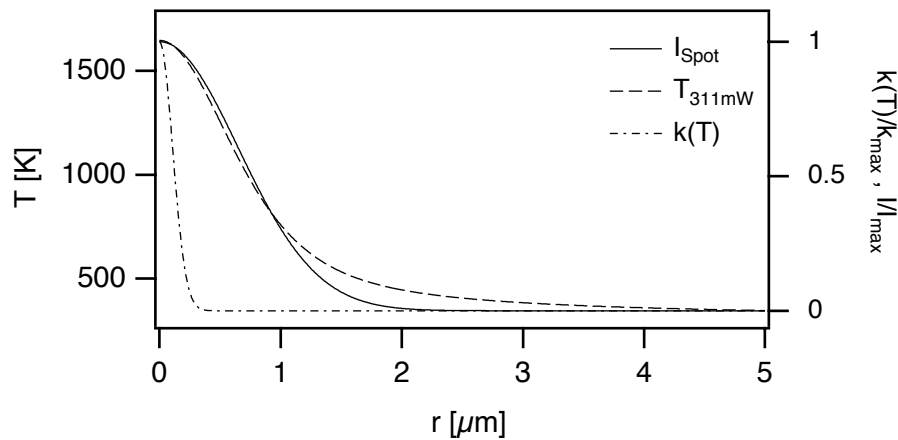


Abbildung 3.40: Vergleich des Spotprofils I_{Spot} , des exemplarisch für eine Laserleistung von 311 mW berechneten Temperaturprofils T sowie der zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten k . Zur besseren Vergleichbarkeit wurden I und k entsprechend normiert.

3.4.2 Strukturierung der Wasserstoff terminierten Siliziumoberfläche

Die Bestimmung einer effektiven Aktivierungsenergie sowie eines präexponentiellen Faktors für die lokale Oxidation der Wasserstoff terminierten Substrate erfolgte auf Basis der in Abbildung 3.21 a dargestellten Daten gemäß des zuvor für die direkte Strukturierung der ODS-Monoschicht erarbeiteten Modells. Es fällt auf, dass hier die zur Strukturierung benötigten Laserleistungen bei vergleichbaren Linienbreiten ca. 40 mW über den Laserleistungen liegen, welche bei der direkten Strukturierung der ODS-Monoschicht zum Einsatz kamen. Erfolgt nun für einen Spotradius von $1.25 \mu\text{m}$ die Berechnung der Temperaturprofile nach Gleichung 3.7 bis Gleichung 3.9, so überschreiten für nahezu alle verwendeten Laserleistungen die Temperaturmaxima den Schmelzpunkt des Siliziumsubstrats. Dies deckt sich jedoch nicht mit den experimentellen Beobachtungen. Lokale Schmelze im Zentrum der erzeugten Oxidlinien konnte erst ab einer Laserleistung von 345 mW beobachtet werden. Die Breite dieser Schmelzlinien beträgt in etwa $200 \pm 50 \text{ nm}$ und ist auch hier nahezu unabhängig von der Schreibgeschwindigkeit. Da der Verlauf der berechneten Temperaturprofile empfindlich vom Spotradius abhängt und dieser mit einem vergleichsweise hohen Messfehler behaftet ist, wurde eine Anpassung des Spotradius vorgenommen. Der Spotradius wurde dahingehend variiert, dass bei einer Laserleistung von 345 mW das entsprechende Temperaturprofil einen Radius der Schmelzlinie von ca. 100 nm aufweist. Das bedeutet, das Temperaturmaximum überschreitet bei $r = 100 \text{ nm}$ den Schmelzpunkt des Substrats von 1680 K. Ein Spotradius

von $1.36 \mu\text{m}$ erwies sich hierfür als geeignet und liegt im Rahmen der experimentell bestimmten Fehlertoleranz von $1.25 \pm 0.15 \mu\text{m}$.

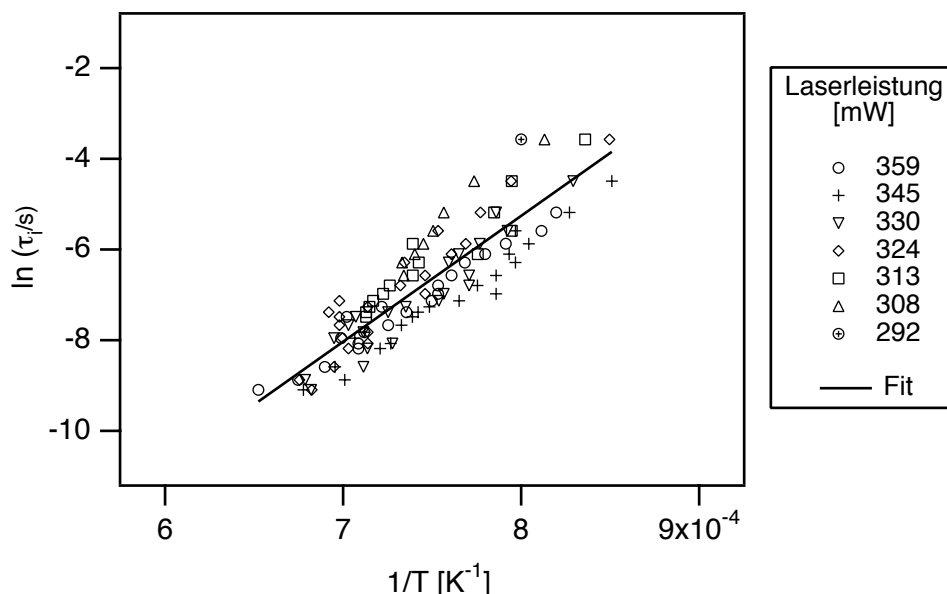


Abbildung 3.41: Arrhenius-Auftragung für die Strukturierung der Wasserstoff terminierten Substrate basierend auf den Messwerten aus Abbildung 3.21 a. Der Fit erster Ordnung aus den Messpunkten aller Laserleistungen ist als durchgezogene Linie dargestellt.

Eine Auswertung der in Abbildung 3.41 dargestellten Arrhenius-Auftragung ergibt nach Gleichung 3.10 folgende Parameter:⁶⁰

- $\nu = 8 \times 10^{11 \pm 1} \text{ s}^{-1}$
- $E_A = 230 \pm 30 \text{ kJ/mol}$.

Erste Strukturierungsversuche im UHV haben gezeigt, dass bei vergleichbaren Parametern nahezu identische Strukturen auch in Abwesenheit von Sauerstoff erzeugt werden können.⁶¹ Dies legt nahe, dass die Oxidation erst in einem nachgelagerten Schritt bei Überführung des strukturierten Substrats in die Raumatmosphäre erfolgt. Unter dieser Annahme ist die lokale thermische Desorption des Wasserstoffs der entscheidende Schritt der Strukturierung. Im Anschluss erfolgt eine rasche Oxidation der vergleichsweise reaktiven Si(100)-Oberfläche durch Luftsauerstoff [WES94].

Die aus der Arrhenius-Auftragung ermittelte effektive Aktivierungsenergie entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit der Aktivierungsenergie für die Wasserstoffdesorption aus der Si(100)-2x1:H-Monohydridstruktur (s. Kapitel 1.3.3). Diese wurde mittels

60. Wie bereits unter 3.4.1 erfolgt eine Umrechnung des präexponentiellen Faktors A in die gebräuchlichere Form eines Frequenzfaktors ν . Die Fehlergrenzen sind dabei der Abschätzung des maximalen relativen Fehlers in Kapitel 3.4.1 entnommen.

61. R. Bautista, unveröffentlichte Ergebnisse.

SHG, LITD sowie TPD⁶² zu 232 - 250 kJ/mol bestimmt [HÖF92, WIS91, FLO93]. Die entsprechenden Frequenzfaktoren liegen im Bereich von $10^{15\pm1} \text{ s}^{-1}$.

Bei der nasschemischen Präparation der Wasserstoff terminierten Si(100)-Oberfläche mittels HF bildet sich jedoch maßgeblich die Si(100)-1x1:2H-Dihydridstruktur [DUM92, OUR99]. Die mittels TPD bestimmte Aktivierungsenergie für die Wasserstoffdesorption aus der Dihydridstruktur liegt mit ca. 190 kJ/mol deutlich tiefer, mit einem Frequenzfaktor in der Größenordnung von $3 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ [FLO93]. Da die vollständige Wasserstoffdesorption aus der Dihydridstruktur über die intermediäre Bildung der Monohydridstruktur verläuft, ist verständlich, dass aufgrund der unterschiedlichen Aktivierungsenergien bei vergleichbaren Frequenzfaktoren die Desorption aus der Monohydridstruktur der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion ist. Überschlagsweise unterscheiden sich die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Einzelreaktionen im Temperaturbereich zwischen 1200 K - 1600 K um den Faktor $10^2 - 10^3$.

In den Randbereichen der erzeugten Oxidlinien ist aufgrund der vergleichsweise geringen Temperaturen eine partielle Wasserstoffdesorption denkbar. Wäre nun die Monohydridstruktur weniger stabil gegenüber der Oxidation bei Raumtemperatur, so käme es zu einer nachträglichen Oxidation dieser Bereiche und einer Verbreiterung der Oxidlinien. Dies wiederum hätte einen Einfluss auf die Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Frequenzfaktors. Die Monohydridstruktur zeigt jedoch gegenüber Oxidation an Luft eine höhere Stabilität als die Dihydridstruktur [ZHA01].⁶³ Mittels XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) konnten für die Monohydridstruktur an Luft bei Raumtemperatur erst nach einem Zeitraum von ca. 40 h Anzeichen der Oxidation beobachtet werden [HER01]. Dies liegt deutlich über dem Zeitrahmen, der für die hier durchgeführten Experimente relevant ist. Der Zeitraum von der nasschemischen Wasserstoffterminierung über die Strukturierung bis hin zum anisotropen Ätzen betrug typischerweise 30 - 90 min. Somit ist eine Oxidation der Monohydridstruktur bei Raumtemperatur im Rahmen der durchgeführten Strukturierung praktisch ausgeschlossen.

3.4.3 Strukturierung der nativen Siliziumoxidoberfläche

Für die Strukturierung der hydrophilen Siliziumoxidoberfläche wurde wie zuvor eine Arrhenius-Auftragung gemäß des erarbeiteten photothermischen Modells erstellt (s. Kap. 3.4.1). Auf der Basis der in Abbildung 3.25 a dargestellten Daten kann so für den Strukturierungsmechanismus eine effektive Aktivierungsenergie sowie ein Fre-

62. LITD *Laser induced thermal desorption*; SHG *Second harmonic generation*; TPD *Temperature programmed desorption*, gleichbedeutend mit TDS *Thermodesorptionsspektroskopie*.

63. Hierzu wurden in der Vergangenheit zum Teil widersprüchliche Ergebnisse veröffentlicht, welche u.U. auf unterschiedliche Methoden der Oberflächenpräparation zurückzuführen sind (vergl. [YAM94] und [ZHA01]).

quenzfaktor bestimmt werden. Auch hier wurde eine Anpassung des Spotradius im Rahmen der experimentell bestimmten Fehlergrenzen von $1.25 \pm 0.15 \mu\text{m}$ durchgeführt, um die berechneten Temperaturprofile mit der im Experiment beobachteten lokalen Schmelze des Substrats in Einklang zu bringen. Diese Anpassung wurde bei der lokalen Oxidation der Wasserstoff terminierten Siliziumoberfläche bereits im Detail erläutert (s. Kap. 3.4.2). Es erwies sich hier ein Spotradius von $1.30 \mu\text{m}$ als geeignet.

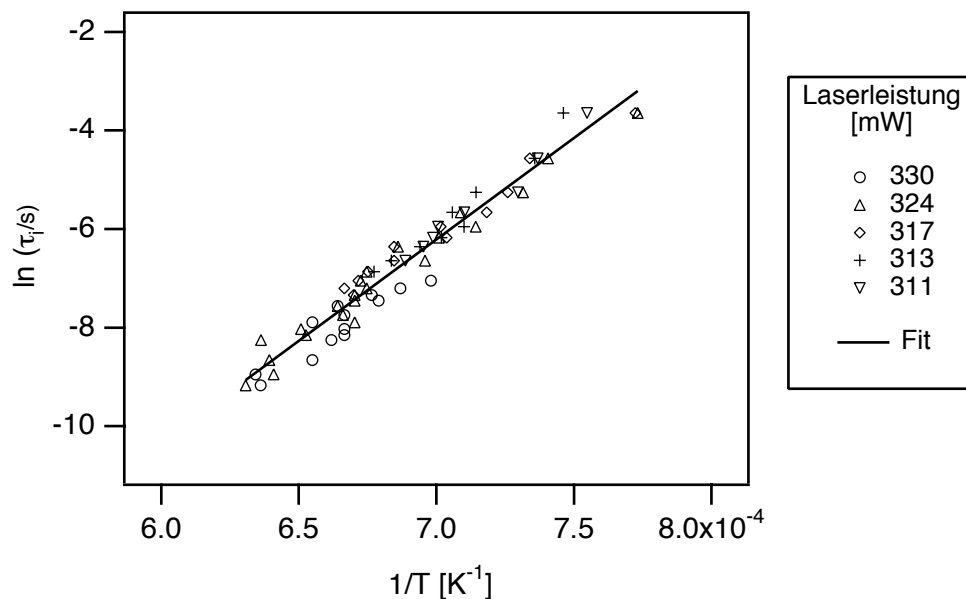


Abbildung 3.42: Arrhenius-Auftragung für die Strukturierung der hydrophilen Siliziumoxidoberfläche basierend auf den Messergebnissen aus Abbildung 3.25 a. Erläuterung siehe Text.

Entsprechend zu den beiden vorangegangenen Strukturierungsvarianten kann aus der in Abbildung 3.42 dargestellten Arrhenius-Auftragung eine effektive Aktivierungsenergie sowie ein Frequenzfaktor nach Gleichung 3.10 berechnet werden zu:⁶⁴

- $\nu = 2 \times 10^{15 \pm 1} \text{ s}^{-1}$
- $E_A = 340 \pm 40 \text{ kJ/mol}$.

Aus der Literatur sind für die thermische Dehydroxylierung stark temperaturabhängige Aktivierungsenergien bekannt (s. Kap. 1.3.2) [ILE79, ZHU93, ZHU00]. Die in Abbildung 3.42 dargestellte Arrhenius-Auftragung spiegelt dies nicht wieder. Bei der Interpretation der hier gefundenen Ergebnisse muss jedoch berücksichtigt werden, dass die der Auftragung letztendlich zugrunde liegenden Linienbreiten über das Wachstum von ODS-Inseln respektive einer ODS-Monoschicht festgelegt sind. Die Linienränder markieren somit einen definierten Zustand in Form eines Hydroxylierungsgrades der

64. Wie bereits unter 3.4.1 und 3.4.2 erfolgt eine Umrechnung des präexponentiellen Faktors A in die gebräuchlichere Form eines Frequenzfaktors ν . Die Fehlergrenzen sind dabei der Abschätzung des maximalen relativen Fehlers in Kapitel 3.4.1 entnommen.

Oberfläche. Dieser Zustand korreliert dann mit einer konstanten Aktivierungsenergie. Anhand der im Rahmen dieser Arbeit vorliegenden Ergebnisse ist eine Quantifizierung des entsprechenden Hydroxylierungsgrades, welcher unter den hier gewählten Beschichtungsparametern für die Ausbildung der ODS-Monoschicht notwendig ist, zunächst nicht möglich. Untersuchungen von Le Grange et al. haben jedoch gezeigt, dass für die kovalente Anbindung einer ODS-Monoschicht bereits eine Silanolgruppendichte von etwa 1 nm^{-2} ausreichend ist [GRA93].⁶⁵ Ungeachtet etwaiger Unterschiede zu den hier benutzten Beschichtungsparametern kann dies als ein Richtwert angenommen werden. Die zu dieser Silanolgruppendichte korrespondierende Aktivierungsenergie für die thermische Dehydroxylierung kann auf der Basis der Untersuchungen von Zhuravlev et al. zu 310 kJ/mol abgeschätzt werden [ZHU00].⁶⁶ Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmt dies sehr gut mit dem hier gefundenen Wert überein.

Eine Silanolgruppendichte von 1 nm^{-2} bedingt eine irreversible Dehydroxylierung (s. auch Kap. 1.3.2). Dies deckt sich mit den hier gemachten Beobachtungen, dass selbst nach einer Lagerung der strukturierten, nicht beschichteten Substrate für einige Wochen an Luft keine merkliche Rehydroxylierung stattfindet (s. hierzu Abbildung 3.11). Die entsprechende Temperatur zur Erzeugung einer derartigen Silanolgruppendichte liegt etwa bei 1100 K [ILE79, ZHU93, ZHU00]. Verglichen damit liegt das hier berechnete Temperaturintervall mit $1290 - 1590 \text{ K}$ deutlich höher. Allerdings bewegen sich die verwendeten Temperzeiten für die Dehydroxylierung in gänzlich unterschiedlichen Größenordnungen. Während bei den zitierten Untersuchungen die Temperzeiten in der Regel einige Stunden betrugen, so liegen diese hier entsprechend den Kontaktzeiten des Laserspots im Bereich einiger Millisekunden. Aufgrund der hier vorhandenen äußerst kurzen "Temperzeiten" des Oxids ist es durchaus möglich, dass deutlich höhere Temperaturen notwendig sind, um einen vergleichbaren Grad der Dehydroxylierung zu erzeugen.

65. Dies ist konsistent mit der Feststellung, dass im statistischen Mittel etwa jedes fünfte OTS-Molekül innerhalb der Monoschicht kovalent mit der Substratoberfläche verknüpft ist [STE99].

66. Diese Abschätzung beruht auf der Extrapolation der gemessenen Aktivierungsenergien aus [ZHU00] unter Annahme linearen Verhaltens im hier betrachteten Intervall der Silanolgruppendichte.

4 Zusammenfassung

Organische Monoschichten, welche nach dem Prinzip des Self-assembly erzeugt werden, haben in den vergangenen Jahren eine große Bedeutung erlangt, lassen sich durch sie doch zahlreiche Eigenschaften von Festkörperoberflächen gezielt modifizieren. Neben einer breiten Spanne von bereits im alltäglichen Umgang eingesetzten Anwendungsgebieten wird die Verwendung organischer Monoschichten darüber hinaus für die Konstruktion organischer Schaltkreise oder auch als Basis neuartiger Biosensoren derzeit diskutiert [SIN94, GOR95, WAD99, QIN99, SCH00, LIU02]. Insbesondere diese Anwendungsgebiete verlangen nach Techniken zur lateralen Strukturierung von organischen Monoschichten.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten erfolgreich drei unterschiedliche Ansätze zur Strukturierung organischer Monoschichten auf der Basis der sogenannten *laser direct writing technique* etabliert werden. Die Strukturierung erfolgte dabei grundsätzlich bei einer Wellenlänge von 514 nm unter Raumathmosphäre. Auf diese Weise konnten nahezu beliebige Linienmuster mit Linienbreiten im Mikro- und Submikrometerbereich erzeugt werden. Vergleichsweise hohe Schreibgeschwindigkeiten von 25 mm/s erlauben selbst die Strukturierung relativ großer Bereiche von einigen Quadratmillimetern innerhalb weniger Minuten. Damit stellt das laser direct writing in dem hier betrachteten Rahmen eine Alternative zu dem weit verbreiteten Micro-Contact Printing oder auch der konventionellen Photolithographie dar. Im Gegensatz zu diesen Methoden kann hier auf die Verwendung von Masken zur Strukturübertragung gänzlich verzichtet werden. Verglichen mit UHV-Experimenten benötigt die Durchführung an Luft einen geringen technischen Aufwand.

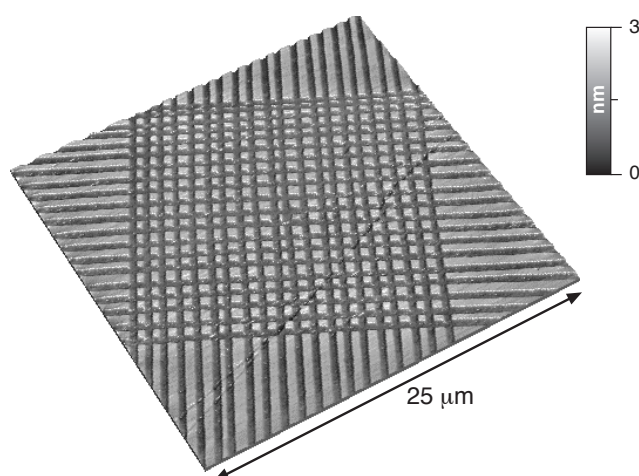


Abbildung 4.1: AFM-Aufnahme einer im Submikrometer-Bereich strukturierten ODS-Monoschicht, erzeugt durch die direkte Laserstrukturierung.

Als Modellsystem wurden Monoschichten von Octadecylsiloxan (ODS) auf hydroxiliertem Siliziumoxid gewählt. Die Präparation der ODS-Monoschichten erfolgte dabei grundsätzlich nasschemisch über die Beschichtung in einer millimolaren Lösung von Octadecyltrichlorsilan (OTS). Zur Charakterisierung der Substratoberflächen wurde vorwiegend Rasterkraftmikroskopie eingesetzt.

Zunächst erfolgte die Etablierung zweier konstruktiver Strukturierungsansätze. Die Strukturierung der ODS-Monoschicht wird dabei über die selektive Beschichtung vorstrukturierter Substrate erzeugt.

Eine erste Strukturierungsstrategie basiert auf der lokalen Wasserstoffdesorption von der Wasserstoff terminierten Siliziumoberfläche. An Luft erfolgt darauf eine rasche Oxidation der adsorbatfreien Bereiche. Das strukturierte Substrat dient dann als Templat für die anschließende ODS-Beschichtung. Nach einem Aktivierungsschritt kommt es auf dem erzeugten Oxidmuster zur Ausbildung einer ODS-Monoschicht, wohingegen die zuvor Wasserstoff terminierten Bereiche unbeschichtet bleiben. Über die Variation von Schreibgeschwindigkeit und Laserleistung konnten Linienbreiten von über einem Mikrometer bis hinab zu 160 nm erzeugt werden.

Ein komplementäres Muster der strukturierten Schicht konnte mit Hilfe einer zweiten Strukturierungsvariante erzeugt werden. Dabei wird auf einer hydrophilen Siliziumoxidschicht durch lokale Dehydroxylierung ein Muster aus hydrophoben Linien erzeugt. Bei der anschließenden ODS-Beschichtung erweisen sich die hydrophoben Bereiche als inert, während es auf den hydrophilen Bereichen zur Ausbildung einer ODS-Monoschicht kommt. Ähnlich der oben beschriebenen Strukturierung der Wasserstoff terminierten Substrate konnten auch hier durch Variation der experimentellen Parameter Linienbreiten von mehreren Mikrometern bis hinab zu 300 nm erzeugt werden.

Eine dritte Strukturierungsmöglichkeit basiert auf der direkten Strukturierung der ODS-Monoschicht. Hierbei wird durch den Laserspot eine lokale Pyrolyse der Monoschicht induziert. Somit erlaubt dieser Ansatz keine konstruktive Strukturierung der ODS-Monoschicht. Nichtsdestoweniger gelingt mit Hilfe dieser Methode eine laterale Strukturierung der ODS-Monoschicht mit wohldefinierten Linien. Die erreichten Linienbreiten lagen zwischen etwa 1 μm und 230 nm und waren damit vergleichbar zu den übrigen Strukturierungsvarianten.

Obwohl den drei Strukturierungsvarianten augenscheinlich gänzlich unterschiedliche Oberflächenreaktionen zugrunde liegen, zeigen sich hinsichtlich der Abhängigkeit der erzielten Linienbreiten von den experimentellen Parametern auffällige Parallelen. Basierend auf diesen Ergebnissen erfolgte die Entwicklung eines Modells, welches die-

sen nahezu gleichartigen Verlauf der verschiedenen Strukturierungsvarianten auf einen photothermischen Mechanismus zurückführt. Das Modell erlaubt die Bestimmung einer effektiven Aktivierungsenergie E_A und eines Frequenzfaktors ν für die zugrunde liegenden Mechanismen und macht damit eine Rekonstruktion der experimentellen Daten möglich.

Tabelle 4.1: Effektive kinetische Parameter der den Strukturierungen zugrunde liegenden Mechanismen, basierend auf dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten photothermischen Modell.

	Lokale Wasserstoff- desorption	Lokale Dehydroxylierung	Lokale ODS-Pyrolyse
E_A [kJ/mol]	230±30	340±40	470±50
ν [s ⁻¹]	$8 \times 10^{11 \pm 1}$	$2 \times 10^{15 \pm 1}$	$5 \times 10^{19 \pm 1}$

Zur Fokussierung des Laserspots wurden vergleichend zwei Objektive mit unterschiedlichen numerischen Aperturen von 0.25 und 0.65 verwendet. Die Spotgrößen entsprachen in etwa den beugungslimitierten Spotdurchmessern und betrugen 2.5 ± 0.3 respektive $1.2 \pm 0.3 \mu\text{m}$. Die minimal erreichten Linienbreiten liegen damit ca. um den Faktor 10 unter den entsprechenden Spotdurchmessern. Das nicht-lineare Verhalten wird durch die Aktivierungsenergien der jeweiligen Strukturierungsprozesse bestimmt. Aufgrund der vergleichsweise hohen effektiven Aktivierungsenergien ist bei allen drei Varianten eine Strukturierung mit Linienbreiten weit unterhalb des beugungslimitierten Spotdurchmessers möglich. Im Rahmen einer Optimierung des optischen Aufbaus sollte unter Verwendung höherfokussierender Objektive eine Reduzierung der Linienbreite auf 100 nm realisierbar sein.

Abschließend lässt sich somit festhalten, dass die im Rahmen der vorliegenden Arbeit etablierten Strukturierungsmethoden eine gezielte chemische Oberflächenfunktionalisierung im Submikrometerbereich über die Erzeugung strukturierter organischer Monoschichten erlauben. Für die Zukunft ist insbesondere hinsichtlich der konstruktiven Strukturierungsvarianten eine zweite Funktionalisierung der bisher unbeschichteten Bereiche denkbar. Damit stünde eine breite Spanne an Kombinationsmöglichkeiten zweier unterschiedlicher Funktionalitäten zur Verfügung. Die Übertragung der hier etablierten Methoden auf andere Systeme wäre ein ebenso attraktives Ziel. So sollte die Strukturierung von Monoschichten anderer, endständig funktionalisierter Alkylsilane auf Siliziumsubstraten durchaus mit vergleichbarem Auflösungsvermögen möglich sein. Darüber hinaus ist die Adaption der Verfahren auch auf andere oxidische Trägersubstrate poten-

tiell möglich. Inwiefern sich der hier beschriebene photothermische Effekt dort jedoch zur Strukturierung anwenden lässt, muss in zukünftigen Experimenten individuell geklärt werden. Für die weitere Untersuchung der zugrunde liegenden Elementarreaktionen ist sicherlich eine Strukturierung unter kontrollierten Bedingungen im UHV notwendig. Im Sinne einer Reduzierung der Linienbreite könnte dann auch die Verwendung von Licht kürzerer Wellenlängen bis in den UV- oder VUV- Bereich in Betracht gezogen werden. Dies sollte beispielsweise eine lokale Wasserstoffdesorption über einen rein photochemischen Mechanismus erlauben [PUS98, VON99].

5 Anhang

5.1 Verwendete Abkürzungen und Symbole

α	Neigungswinkel
A	präexponentieller Faktor
α_A	Absorptionskoeffizient
AFM	atomic force microscopy
AOTF	acousto optic tunable filter
c_p	spez. Wärmekapazität
CVD	chemical vapor deposition
d	Laserstrahldurchmesser
D	thermische Diffusionskoeffizient
d_0	Durchmesser des einfallenden Laserstrahls
d_L	Durchmesser der fokussierenden Optik
d_s	Schichtdicke
E_A	Aktivierungsenergie
h	Höhe
I	Intensität
I_{\max}	Maximalintensität
I_0	Besselfunktion 1. Ordnung
K	K-Faktor
$k(T)$	temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante
κ	thermische Leitfähigkeit
KOH	Kaliumhydroxid
λ	Wellenlänge
l_d	thermische Diffusionslänge
LFM	lateral force microscopy
LITD	Laser induced thermal desorption
λ_s	Wellenlänge der stehenden Schallwelle
M^2	Beugungsmaßzahl
ν	Frequenzfaktor
n	Beugungsordnung
NA	Numerische Apertur

ODS	Octadecylsiloxan
OTS	Octadecyltrichlorsilan
P	Laserleistung
P_{eff}	effektive Laserleistung
P_{gem}	gemessene Laserleistung
θ	Beugungswinkel
r	Abstand
R	Reflektivität
ρ	Dichte
R	allgemeine Gaskonstante
SAM	Self-assembled Monolayer
SHG	Second harmonic generation
STM	Scanning tunneling microscopy
T	Temperatur
t	Zeit
T_0	Substrattemperatur
τ_d	Zeitintervall der thermischen Diffusion
TDS	Thermodesorptionsspektroskopie
TEM	transversal electromagnetic wave
τ_i	Induktionsperiode
T_k	empirischer Fitparameter
τ_l	Kontaktzeit des Laserspots
T_{max}	Maximaltemperatur
TPD	temperature programmed desorption
T_r	truncation ratio
UHV	Ultrahochvakuum
v	Schreibgeschwindigkeit
VUV	Vakuum-UV
w_{2e}	Radius des fokussierten Laserstrahls
z_f	Fokustiefe
μCP	Micro-Contact Printing

5.2

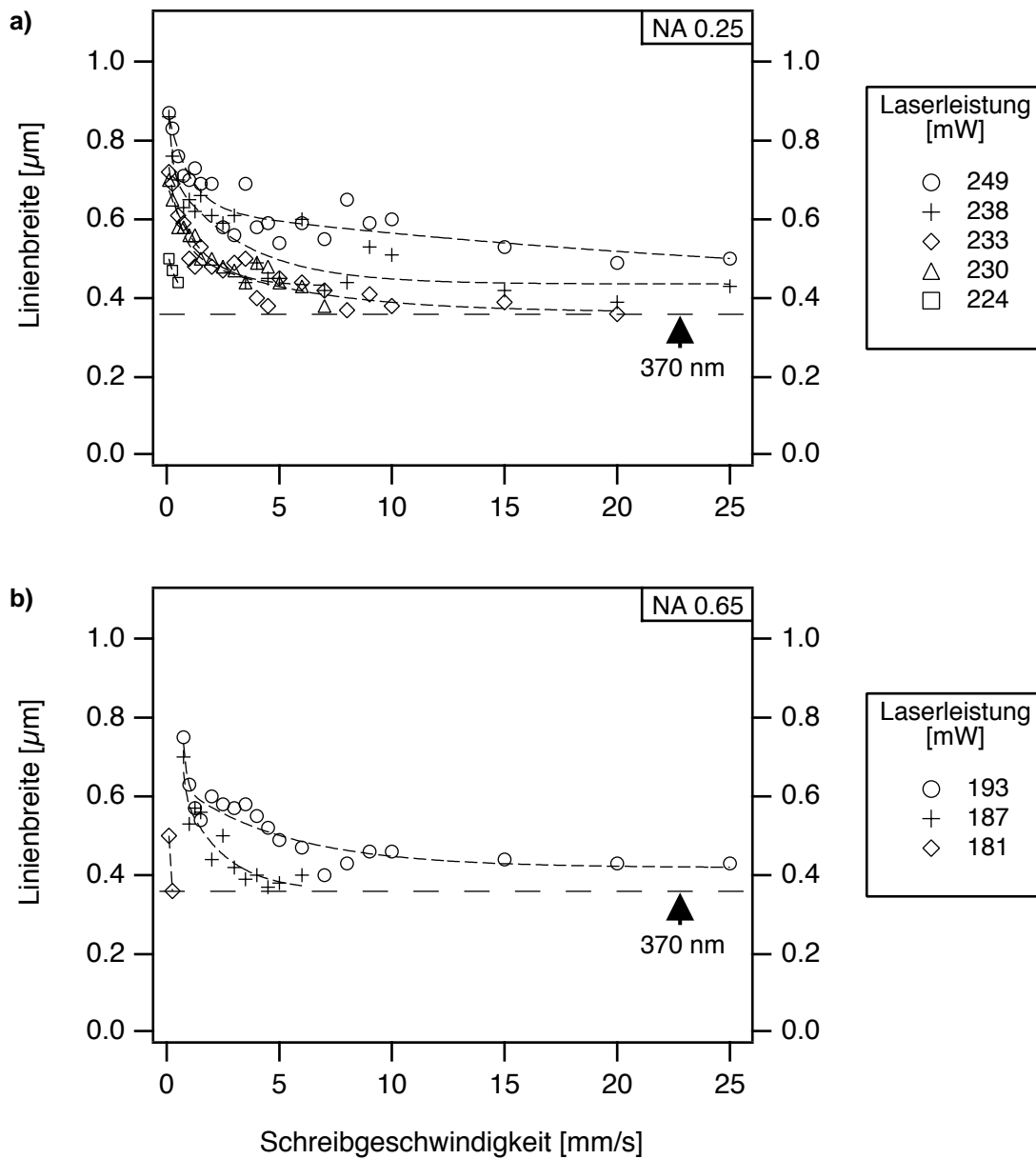


Abbildung 5.1: Abhängigkeit der Linienbreite von der Schreibgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Laserleistungen unter Verwendung der Transmissionsobjektive NA 0.25 (a) und NA 0.65 (b). Die gestrichelten Linien dienen der Orientierung. Als Substrat wurde eine thermisch erzeugte, ca. 100 nm dicke Oxidschicht auf Si(100) verwendet.

5.3

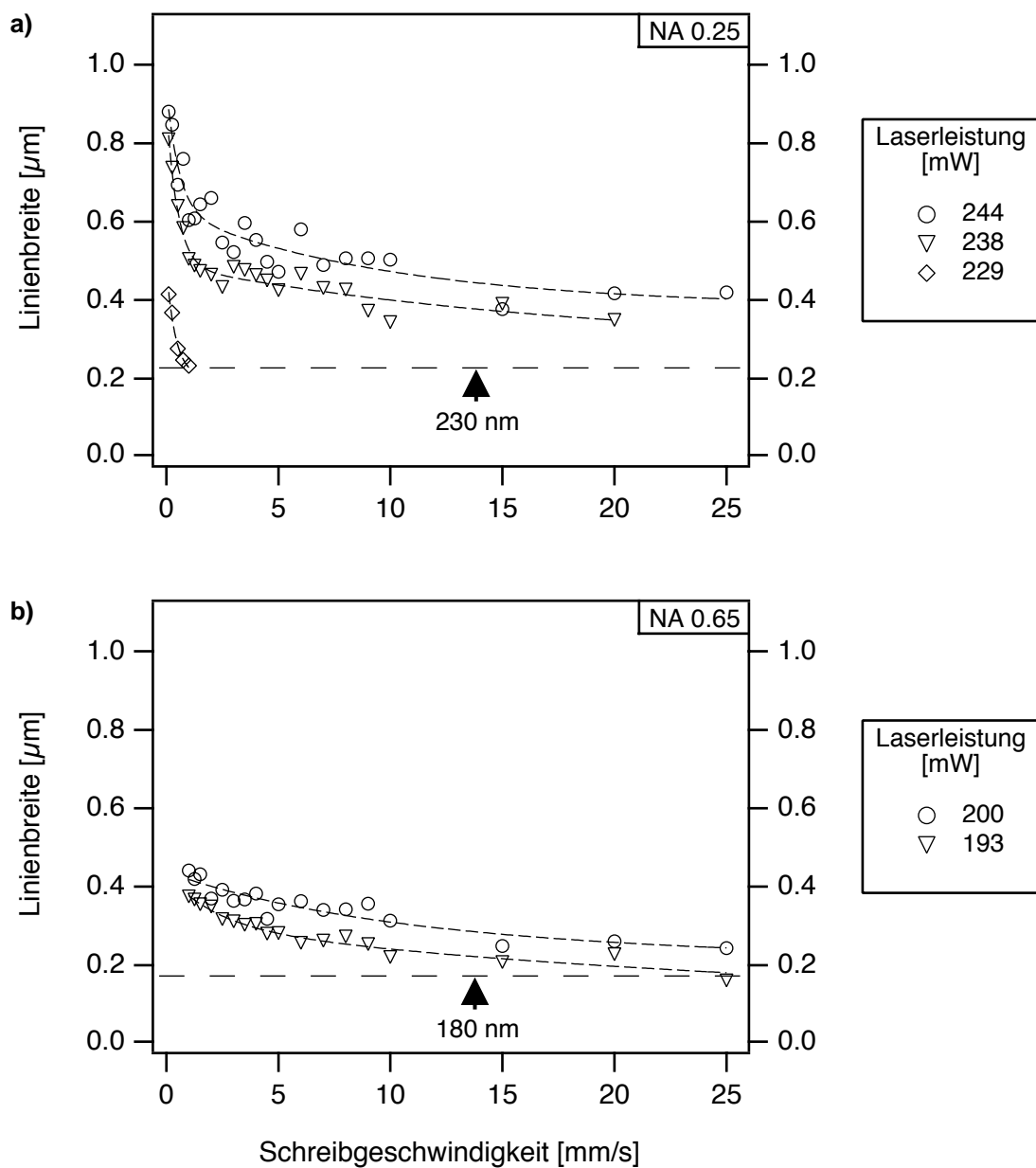


Abbildung 5.2: Abhängigkeit der Linienbreite von der Schreibgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Laserleistungen unter Verwendung der Transmissionsobjektive NA 0.25 (a) und NA 0.65 (b) für die direkte Strukturierung der ODS-Monoschicht. Die gestrichelten Linien dienen der Orientierung. Als Substrat wurde eine thermisch erzeugte, ca. 100 nm dicke Oxidschicht auf Si(100) verwendet.

5.4

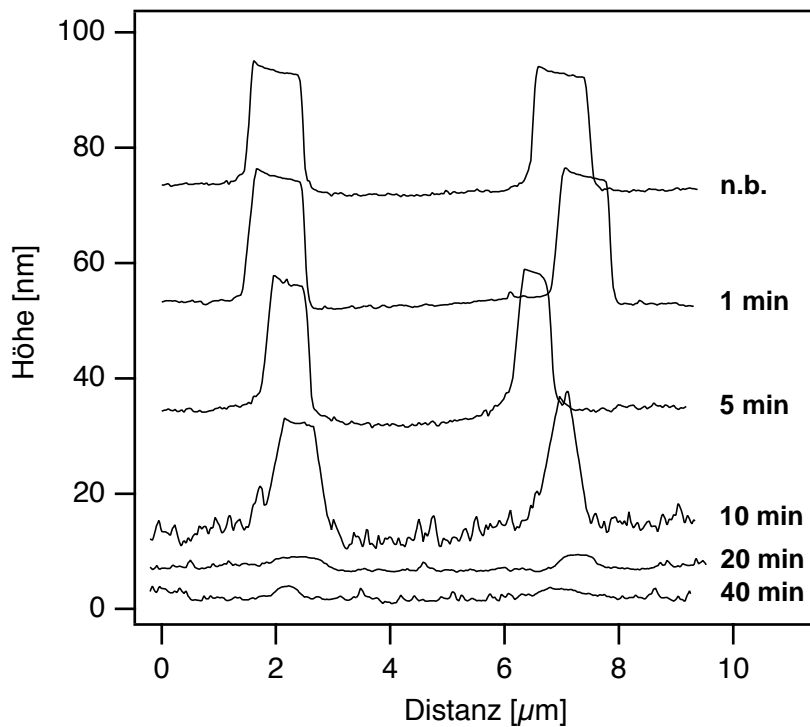
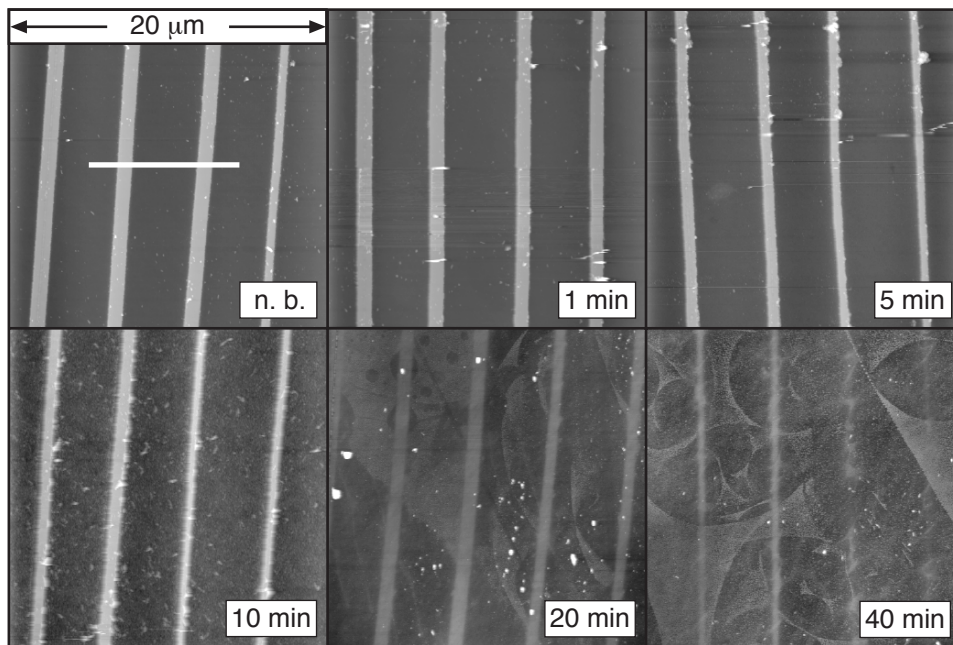


Abbildung 5.3: AFM-Aufnahmen und Höhenprofile einer Testreihe zur Stabilität der strukturierten, Wasserstoff terminierten Si(100)-Oberfläche gegenüber Ätzen in wässr. KOH. Das Höhenprofil ist in einer AFM-Abbildung exemplarisch als weisser Balken markiert. Die Substrate wurden nach der Strukturierung für unterschiedliche Zeiten in siedendes Wasser gegeben, welches zuvor durch Strippen mittels Argon weitgehend entgast wurde. Die darauffolgende Ätzzeit in wässr. KOH betrug 2 min bei Raumtemperatur. Nach einer Zeit von ca. 5 min setzt eine merkliche Zersetzung der Wasserstoffpassivierung ein.

5.5

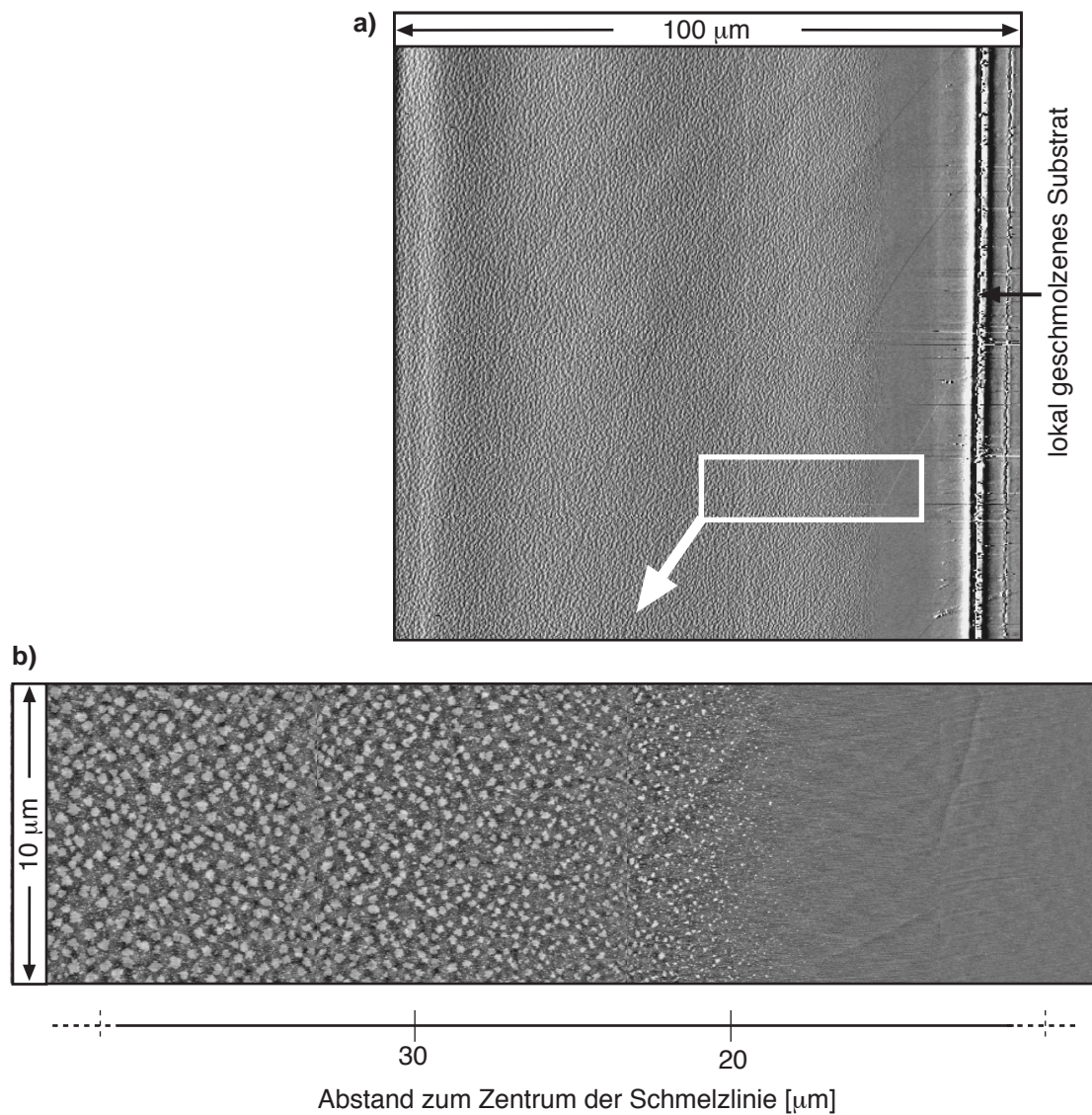


Abbildung 5.4: Wachstums von ODS-Inseln in der Umgebung einer Schmelzlinie. Abbildung a zeigt eine Übersichtsaufnahme zur Verdeutlichung der unter b dargestellten Scanposition. Zur Anfertigung der Aufnahme b wurden 4 AFM-Aufnahmen aneinander gefügt. In einem Übergangsbereich von etwa $15\text{ }\mu\text{m}$ nimmt mit zunehmendem Abstand von der Schmelzlinie der Bedeckungsgrad sowie die mittlere Inselgröße zu. Die Erzeugung der Schmelzlinie erfolgte bei einer untypisch hohen Laserleistung von 370 mW bei zugleich niedriger Schreibgeschwindigkeit von 0.1 mm/s.

5.6

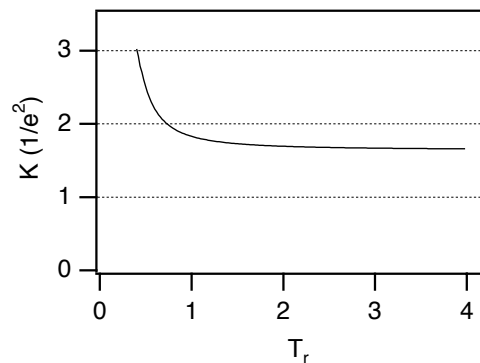


Abbildung 5.5: Abhängigkeit des K-Faktors von der Truncation Ratio T_r . Erläuterung siehe Kapitel 1.4.

5.7 Veröffentlichungen

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse sind Bestandteil der folgenden Veröffentlichungen:

- N. Hartmann; Th. Balgar; S. Franzka; E. Hasselbrink,
 “Photothermal decomposition of alkylsiloxane monolayers at ambient conditions:
 Rapid patterning below the diffraction limit”,
Langmuir **2005**, submitted
- Th. Balgar; N. Hartmann; E. Hasselbrink,
 “Preparation of submicron-structured alkylsiloxane monolayers using prepatter-
 ned substrates by laser direct writing”,
Langmuir **2004**, 20, 3525
- N. Hartmann; Th. Balgar; R. Bautista; S. Franzka; E. Hasselbrink,
 “Preparation of organic monolayers on uniform and patterned silicon substrates”,
Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.,
 "Physical Chemistry of Interfaces and Nanomaterials II" **2003**, 9, 5223
- Th. Balgar, R. Bautista, N. Hartmann and E. Hasselbrink
 “An AFM study of the growth kinetics of the self-assembled octadecylsiloxane mo-
 nolayer on oxidized silicon”,
Surf. Sci. **2003**, 532-535, 963.

6 Literaturverzeichnis

- [ADA95] E.T. Ada; L. Hanley; S. Etchin; J. Melngailis; W.J. Dressick; M.S. Chen; J.M. Calvert *J. Vac. Sci. Technol. B* **1995**, 13, 2189
- [ALL95] D.L. Allara; A.N. Parikh; F. Rondelez *Langmuir* **1995**, 11, 2357
- [ALL97] D.L. Allara; M.A. Schivley; E. Koo; K. Seshadri; D. Aurentz; K. Müller *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3135
- [ANC99] B. Anczykowski *Spektrum der Wissenschaft* **1999**, 12, 96
- [ANG91] D.L. Angst; G.W. Simmons *Langmuir* **1991**, 7, 2236
- [APP00] D. Appelhans; D. Ferse; H. Adler; W. Plieth; A. Fikus; K. Grundke; B. Adolphi *Coll. and Surf. A* **2000**, 161, 203
- [ATK02] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 7. Ed., Oxford University Press, **2002**
- [BAK99] V.A. Bakaev; W.A. Steele *J. Chem. Phys.* **1999**, 111(21), 9803
- [BAR92] A. Barrat; P. Silberzan; L. Bourdieu; D. Chatenay *Europhys. Lett.* **1992**, 20(7), 633
- [BÄU00] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, 3rd Edition, Springer Verlag, **2000**
- [BAU03] R. Bautista; N. Hartmann; E. Hasselbrink *Langmuir* **2003**, 19, 6590
- [BAU98] E. Bauer *Surf. Rev. Lett.* **1998**, 5, 1275
- [BHU95] B. Bhushan; A.V. Kulkarni; V.N. Koinar; M. Boehm; L. Odoni; C. Martelet; M. Belin *Langmuir* **1995**, 11, 3189
- [BIE95A] K. Bierbaum; M. Grunze *Langmuir* **1995**, 11, 2143
- [BIE95] K. Bierbaum; M. Kinzler; Ch. Wöll; M. Grunze; G. Hähner; S. Heid; F. Effenberger *Langmuir* **1995**, 11, 512
- [BIG46] W.C. Bigelow; D.L. Pickett; W.A. Zisman *J. Coll. Interf. Sci.* **1946**, 1, 513
- [BIN86] G. Binnig; C.F. Quate *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56(9), 930
- [BLO35] K. Blodgett *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 1007

- [BLO37] K. Blodgett *Phys. Rev.* **1937**, 51, 964
- [BRO95] A.N. Broers *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **1995**, 353, 291
- [BRU89] W. Brunner; K. Junge, *Lasertechnik*, Hüthig Verlag Heidelberg, **1989**
- [BRZ92] J.B. Brzorska; N. Shahidzadeh; F. Rondelez *Nature* **1992**, 360, 719
- [BUR02] J.M. Buriak *Chem. Rev.* **2002**, 102(5), 1271
- [CAL96] M. Calistreh-Yeh; E.J. Kramer; R. Sharma; W. Zhao; M.H. Rafailovich; J. Sokolov; J.D. Brock *Langmuir* **1996**, 12, 2747
- [CAR98] C. Carraro; O.W. Yauw; M.M. Sung; R. Maboudian *Phys. Chem. B* **1998**, 102, 4441
- [CER95] G.F. Cerofolini; L. Meda *Appl. Surf. Sci.* **1995**, 89, 351
- [CHU97] I. Chuang; G.E. Maciel *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 3052
- [COH86] S.R. Cohen; R. Naaman; J. Sagiv *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 3054
- [DAH02] D. Dahlhaus, *Wachstum organischer Monoschichten auf Siliziumoberflächen*, Diplomarbeit Universität Essen, **2002**
- [DEA65] B.E. Deal; A.S. Grove *J. Appl. Phys.* **1965**, 36(12), 3770
- [DIR96] H. Dirac, Ph. D. Thesis, Technical University of Denmark, Lyngby, **1996**
- [DUM92] P. Dumas; Y.J. Chabal; P. Jakob *Surf. Sci.* **1992**, 269/270, 867
- [EHR89] D.J. Ehrlich; J.Y. Tsao, Eds., *Laser Microfabrication*, Academic Press Boston, **1989**
- [EIC03] J. Eichler, *Laser*, 3. Aufl., Springer Verlag, **2003**
- [FLO93] M.C. Flowers; N.B.H. Jonathan; Y. Liu; A. Morris *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 7038
- [FRA99] S. Franzka, *Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen zur Reibung von Silicium- und Al_2O_3 -Einkristalloberflächen im Kontakt mit Silicium*, Dissertation Universität Karlsruhe, **1999**
- [GLA04] A. Glaser; J. Foisner; H. Hoffmann; G. Friedbacher *Langmuir* **2004**, 20, 5599

- [GÖL00] A. Götzhäuser; W. Geyer; V. Stadler; W. Eck; M. Grunze; K. Edinger; Th. Weimann; P. Hinze *J. Vac. Sci. Technol. B* **2000**, 18, 3414
- [GOM94] R. Gomer *Surf. Sci.* **1994**, 299/300, 129
- [Goo74] A.M. Goodman; R. Williams *Appl. Phys. Lett.* **1974**, 25(10), 531
- [GOR95] C.B. Gorman; H. Biebuyck; G.M. Whitesides *Chem. Mater.* **1995**, 7, 526
- [GRA93] J.D. Le Grange; J.L. Markham *Langmuir* **1993**, 9, 1749
- [GRU86] F.J. Grunthaner; P.J. Grunthaner *Mat. Sci. Rep.* **1986**, 1, 65
- [HAN94] H.G. Hansma; J.H. Hoh *Ann. Rev. Biophys. and Biomat. Struct.* **1994**, 8, 512
- [HAS94] E. Hasselbrink *Appl. Surf. Sci.* **1994**, 79/80, 34
- [HER01] M.C. Hersam; N.P. Guisinger; J.W. Lyding; D.S. Thompson; J.S. Moore *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78(7), 886
- [HIL95] U. Hilleringmann, *Mikrosystemtechnik auf Silizium*, Teubner Verlag Stuttgart, **1995**
- [HÖF92] U. Höfer; L. Li; T.F. Heinz *Phys. Rev. B* **1992**, 45(6), 9485
- [HUA94] J. Huang; D.A. Dahlgren; J. Hemminger *Langmuir* **1994**, 10, 626
- [HUC85] D.J. Hucknall, Ed., *Chemistry of Hydrocarbon Combustion*, Chapman and Hall London, **1985**
- [ILE79] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley-Interscience Publication, **1979**
- [KLU97] G.J. Kluth; M.M. Sung; R. Maboudian *Langmuir* **1997**, 13, 3775
- [KLU98] G.J. Kluth; M. Sander; M.M. Sung; R. Maboudian *J. Vac. Technol. A* **1998**, 16, 932
- [KOL04] K.W. Kolasinski *persönliche Mitteilung* **2004**
- [KOM98] T. Komeda; K. Namba; Y. Nishioka *J. Vac. Sci. Technol. A* **1998**, 16(3), 1680
- [KRO98] B.L. Kropman; D. Blank; H. Rogalla *Thin Solid Films* **1998**, 327-329, 185

- [KUM94] A. Kumar; G.M. Whitesides *Science* **1994**, 263, 60
- [LAM02] N. Lamoureux; C.E. Paillard; V. Vaslier *Shock Waves* **2002**, 11, 309
- [LAN17] I. Langmuir *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 1848
- [LAN20] I. Langmuir *Trans. Faraday Soc.* **1920**, 15, 62
- [LER96] M.J. Lercel; H.G. Craighead; A.N. Parikh; K. Seshadri; A.L. Allara *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 1504
- [LEW87] B. Lewis; G. von Elbe, *Combustion, Falmes and Explosions of Gases*, 3rd ed., Academic Press Orlando, **1987**
- [LID95] D.R. Lide; Frederikse, Eds., *Handbook of Chemistry and Physics*, 75th ed., CRC Press Boca Raton, **1995**
- [LIU02] X. Liu; L. Fu; S. Hong; V.P. Dravid; C.A. Mirkin *Adv. Mater.* **2002**, 14, 231
- [MAO00] R. Maoz; E. Frydman; S.R. Cohen; J. Sagiv *Adv. Mat.* **2000**, 12, 725
- [MAO99] R. Maoz; S.R. Cohen; J. Sagiv *Adv. Mat.* **1999**, 11, 55
- [MEL01] Katalog der Firma Melles Griot, *Introduction to Gaussian Beam Optics*, **2001**
- [MEY05] F. Meyer zu Heringdorf, Universität Duisburg-Essen, *persönliche Mitteilung* **2005**
- [MÜL96] M. Müllenborn; K. Birkelund; F. Grey; S. Madsen *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 3013
- [NAK94] T. Nakagawa; K. Ogawa; T. Kurumizawa *Langmuir* **1994**, 10, 525
- [NIW94] M. Niwano; Y. Kimura; N. Miyamoto *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 65(13), 1692
- [OUR99] K. Oura; V.G. Lifshits; A.A. Saranin; A.V. Sotov; M. Katayama *Surf. Sci. Rep.* **1999**, 35, 1
- [PAR94] A.N. Parikh; D.L. Allara; I.B. Azouz; F. Rondelez *J. Phys. Chem. B* **1994**, 98, 7577
- [PIN99] R.D. Piner; J. Zhu; F. Xu; S. Hong; C.A. Mirkin *Science* **1999**, 283, 661
- [POA82] J.M. Poate; J.W. Mayer, Eds., *Laser Annealing of Semiconductors*, Academic Press New York, **1982**

- [PUS98] A. Pusel; U. Wetterauer; P. Hess *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81(3), 645
- [QIN99] D. Qin; Y. Xia; B. Xu; C. Zhu; G.M. Whitesides *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1433
- [REI93] G. Reiter *Langmuir* **1993**, 9, 1344
- [RES99] R. Resch; M. Grasserbauer; G. Friedbacher; T. Vallant; H. Brunner; U. Mayer, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, 140, 168
- [RIC98] A.G. Richter; K.M. Durbin; C.J. Yu; P. Dutta *Langmuir* **1998**, 14, 5980
- [RUB96] H. G. Rubahn, *Laseranwendungen in der Oberflächenphysik und Materialbearbeitung*, Teubner Verlag Stuttgart, **1996**
- [RÜH93] J. Rühle; V.J. Novotny; K.K. Kanazawa; T. Clarke; G.B. Street *Langmuir* **1993**, 9, 2383
- [SAG80] J. Sagiv *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102(1), 92
- [SCH00] F. Schreiber *Prog. Surf. Sci.* **2000**, 65, 151
- [SCH92] D.K. Schwartz; S. Steinberg; J. Israelachvili; J.A.N. Zasadzinski *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69(23), 3354
- [SCH98] Th. Schmidt *Surf. Rev. Lett.* **1998**, 5(6), 1249
- [SEA79] M.P. Seah; W.A. Dench *Surf. and Interf. Anal.* **1979**, 1, 2
- [SEI90] H. Seidel; L. Csepregi; A. Heuberger; H. Baumgärtel *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137(11), 3612
- [SIL91] P. Silberzan; L. Leger; D. Ausserré; J. Benattar *Langmuir* **1991**, 7, 1647
- [SIN83] D.W. Sindorf; G.E. Maciel *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1487
- [SIN94] R. Singhvi; A. Kumar; G.P. Lopez; G.N. Stephanopolous, D.I.C. Wang; G.M. Whitesides *Science* **1994**, 264, 696
- [SPM01] *SPM-Guide* der Firma Thermomicroscopes **2001**
- [STÄ01] M. Städele; B.R. Tuttle; K. Hess *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 348
- [STE99] M.J. Stevens *Langmuir* **1999**, 15, 2773

- [SUH93] D. Suh; J.K. Simons; J.W. Taylor; T.S. Koloski; J.M. Calvert
J. Vac. Sci. Technol. B **1993**, 11, 2850
- [SUN00] M.M. Sung; C. Carraro; O.W. Yauw; Y. Kim; R. Maboudian
J. Phys. Chem. B **2000**, 104, 1556
- [TID91] I.M. Tidswell; T.A. Rabedeau; P.S. Pershan; S.D. Kosowsky; J.P. Folkers;
G.M. Whitesides *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 2854
- [TRI92] C.P. Tripp; M.L. Hair *Langmuir* **1992**, 8, 1120
- [ULM91] A. Ulman *An Introduction to Ultrathin Organic Films*,
Academic Press London, **1991**
- [ULM96] A. Ulman *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533
- [VAL98] T. Vallant; H. Brunner; A. Mayer; H. Hoffmann; T. Leitner; R. Resch;
G. Friedbacher *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7190
- [VON99] T. Vondrak; X.Y. Zhu *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82(9), 1967
- [WAD99] K. Wadu-Mesthrige; S. Xu; N.A. Amro; G.Y. Liu *Langmuir* **1999**, 15, 8580
- [WAN03] Y. Wang; M. Lieberman *Langmuir* **2003**, 19, 1159
- [WAS89] S.R. Wasserman; Y. Tao; G.M. Whitesides *Langmuir* **1989**, 5, 1074
- [WES01] Ch.K. Westbrook; J.P. Williams; H.C. Curran; J. Boercker; E. Kunrath
Int. J. Chem. Kinet. **2001**, 33, 868
- [WES94] J. Westermann; H. Nienhaus; W. Mönch *Surf. Sci.* **1994**, 311, 101
- [WHI98] G.M. Whitesides; Y. Xia *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 550
- [WIS91] M.L. Wise; B.G. Koehler; P. Gupta; P.A. Coon; S.M. George
Surf. Sci. **1991**, 258(1-3), 166
- [WOV95] E.A. Wovchko; J.C. Camp; J.A. Glass; J.T. Yates Jr *Langmuir* **1995**, 11, 2592
- [YAM94] K.I. Yamamoto; M. Hasegawa *J. Vac. Sci. Technol. B* **1994**, 12(4), 2493
- [YAN99] X.M. Yang; R.D. Peters; T.K. Kim; P.F. Nealey
J. Vac. Sci. Technol. B **1999**, 17, 3203
- [YAT91] J.T. Yates Jr; C.C. Cheng *Phys. Rev. B* **1991**, 43(5), 4041

- [YAT95] J.T. Yates Jr; H.N. Waltenburg *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1589
- [ZAS94] J.A.N. Zasadzinski; R. Viswanathan; D.K. Schwartz; J. Garnaes; L. Madsen; S. Chiruvolu; J.T. Woodward; M.L. Longo *Coll. and Surf. A* **1994**, 93, 305
- [ZHA01] E. Zhang; E. Garfunkel; Y.J. Chabal; S.B. Christman; E.E. Chaban *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79(24), 4051
- [ZHU00] L.T. Zhuravlev *Coll. and Surf. A* **2000**, 173, 1
- [ZHU87] L.T. Zhuravlev *Langmuir* **1987**, 3, 316
- [ZHU93] L.T. Zhuravlev *React. Kinet. Catal. Lett.* **1993**, 50, 15